UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre : 68
Série : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

ALBERT SUNDGRÉN,

INGÉNIEUR CHIMISTE,

DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES,

LICENCIÉ ÈS SCIENCES I. C. M., BRUXELLES.

1re THÈSE : La décomposition pyrogénée du tétrahydronaphtalène et du décahydronaphtalène.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

JURY : MM. E. CORNEC, *président;*
H. WEISS, *examinateur;*
G. HUGEL, *examinateur.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1930

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre : 68
Série : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

ALBERT SUNDGRÉN,

INGÉNIEUR CHIMISTE,
DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES,
LICENCIÉ ÈS SCIENCES I. C. M., BRUXELLES.

1re THÈSE : La décomposition pyrogénée du tétrahydronaphtalène et du décahydronaphtalène.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

JURY : MM. E. CORNEC, *président;*
H. WEISS, *examinateur.*
G. HUGEL, *examinateur;*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1930

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG.

Doyen.....	E. ROTHÉ, professeur de physique du globe.	
Doyens honoraires.	E. BATAILLON, P. MULLER.	
Professeurs honor^res	H. VILLAT, GIGNOUX et FRÉCHET.	
Professeurs.....	G. VALIRON.....	Analyse supérieure.
	P. WEISS.....	Physique générale.
	H. OLLIVIER.....	Physique générale.
	L. HACKSPILL.....	Chimie minérale.
	H. GAULT.....	Chimie organique.
	E. TOPSENT.....	Zoologie et anatomie comparée.
	C. HOUARD.....	Botanique.
	E. TERROINE.....	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT..	Pétrographie.
	E. CHATTON.....	Biologie générale.
	R. THIRY.....	Mécanique.
	G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
	G. DUBOIS.....	Géologie et Paléontologie.
	G. RIBAUD.....	Physique expérimentale.
	FLAMANT.....	Mathématiques générales.
	E. CORNEC.....	Chimie générale.
	N.....	Physique biologique.
	DE BEAUCHAMP....	Biologie générale.
	L. BOUNOURE.....	Zoologie.
	G. FOEX.....	Physique générale.
	H. CHERMEZON....	Botanique.
	G. REMPP.....	Physique du globe.
	R. ROMANN.....	Chimie physiq. et électrochimie.
	N.....	Astronomie.
Chargés de cours et maîtres de conférences....	G. FRIEDEL.....	Minéralogie.
	J. LAGARDE.....	Botanique.
	CH. STAEHLING....	Chimie appliquée.
	J. LACOSTE.....	Physique du globe.
	G. HUGEL.....	Chimie du pétrole.
	H. WEISS.....	Physico-Chimie du pétrole.
	H. MILLOUX.....	Mathématiques.
	A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
	P. SOLEILLET.....	Physique mathématique.
	M. FAILLEBIN.....	Chimie appliquée.
	G. MIGNONAC.....	Chimie organique.
Secrétaire.....	G. CUVIER.	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

À LA MÉMOIRE DE MON PÈRE,

À MA CHÈRE MÈRE,

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION ET DE RECONNAISSANCE

AVANT-PROPOS.

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de recherches de l'École nationale supérieure du Pétrole et des Combustibles liquides, sous la direction de Monsieur le Professeur G. Hugel.

J'exprime à cette occasion à Monsieur G. Hugel ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués et la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je me fais en même temps un devoir de remercier très sincèrement Monsieur le Directeur H. Weiss pour les conseils qu'il a bien voulu me donner pour l'élaboration de ma deuxième thèse et pour son incessante bienveillance durant les années passées à l'École.

PREMIÈRE THÈSE

LA DÉCOMPOSITION PYROGÉNÉE

DU TÉTRAHYDRONAPHTALÈNE ET DU DÉCAHYDRONAPHTALÈNE

INTRODUCTION.

Des études précédentes sur le craquage avec des hydrocarbures purs des séries méthanique et éthylénique (1) ont démontré d'une façon évidente que le liquide craqué a une composition tellement complexe que les méthodes d'analyses actuelles sont tout à fait insuffisantes pour arriver à les démêler.

Les conclusions qu'on peut tirer de ces recherches sur le mécanisme chimique du craquage reposent donc sur des bases incertaines.

Nous avons pensé qu'il serait possible d'éviter ces difficultés en s'adressant à des hydrocarbures plus appropriés.

Dans cet ordre d'idées nous avons choisi des dérivés du naphtalène : le tétra et déca-hydrure. Ce choix a été dicté par deux raisons :

1° Le craquage de ces hydrocarbures offre un nombre limité de ruptures possibles. Les produits obtenus sont conséquemment en nombre limité également.

Ainsi dans le cas de la tétraline on obtient par rupture du noyau hydrogéné, à côté de méthane et d'éthylène dans les gaz, seulement des aromatiques : benzène, toluène, ortho-xylène, éthylbenzène, etc.

Le craquage de la décaline est déjà plus compliqué parce qu'un seul ou les deux noyaux hydroaromatiques peuvent se scinder. L'ouverture d'un seul noyau mène à des hydroaromatiques, respectivement par déshydrogénation à des aromatiques. La scission des deux noyaux donne en outre naissance à des produits aliphatiques.

2° L'analyse qualitative et quantitative des produits de craquage, de nature surtout aromatique, est possible.

---

(1) G. Hugel et collaborateurs : *Ann. de l'Off. Nat. des Comb. liq.*, les années 1926, 1927, 1928, 1929.

Grâce à ces conditions toutes spéciales nous sommes arrivés à dresser un bilan exact, dans la mesure de la précision des méthodes analytiques, bien entendu, du craquage de ces deux hydrocarbures.

Nous avons aussi pu établir le mécanisme du craquage dans ces deux cas particuliers.

BIBLIOGRAPHIE.

Le traitement thermique des hydroaromatiques, en particulier des hydronaphtalènes, n'a jusqu'à présent pas souvent été l'objet de recherches scientifiques. La raison est à chercher dans les résultats de ces travaux qui semblent surtout indiquer qu'à température élevée ces hydrocarbures subissent une déshydrogénation pure et simple, avec formation du carbure aromatique correspondant.

Padoa et Fabris (1) en 1908 ont remarqué, en étudiant l'équilibre des réactions d'hydrogénation par la méthode de Sabatier et Senderens, qu'aux températures supérieures à 300° et sous pression il y a non seulement déshydrogénation, mais aussi formation d'hydrocarbures plus légers.

La tétraline donne à 300° sous pression de 3 atmosphères, avec le nickel comme catalyseur, à côté de l'hydrogène, des hydrocarbures aromatiques : benzène et homologues.

Pour la décaline déjà à 250° et 2 atmosphères de pression il y a formation d'hydrocarbures gazeux.

Ipatieff (2) a montré que la naphtaline donne par hydrogénation sous haute pression et températures élevées (300-400°), sous l'influence de catalyseurs métalliques, à côté de la tétraline, aussi du cyclohexane. Ce dernier est formé par rupture du noyau.

En 1915 D. T. Jones (3), voulant se rendre compte des réactions diverses ayant lieu pendant la distillation à basse et haute températures de la houille, a fait subir un traitement thermique, entre autres, aussi aux dérivés hydrogénés de la naphtaline : la 1-4- dihydronaphtaline et la 1-2-3-4- tétrahydronaphtaline.

La première a donné de la naphtaline déjà à 390°-420° et un gaz, dont la composition était la suivante :

H^2	85,4 p. 100
CH^4	14,6

(1) Padoa et Fabris : *Chem. Centralblatt*, 1908, I, 1395.

(2) Ipatieff : *Chem. Centralblatt*, 1911, I, 220.

(3) D. T. Jones : *Journal of the chemical Society*, 107, 1582-88 (1915).

Quelques traces d'oléfines supérieures et d'éthylène.

La 1-2-3-4- tétrahydronaphtaline a donné à 500°-530° de la naphtaline également. Le gaz avait la composition :

Benzène et oléfines sup.	3,3 p. 100
Ethyléniques	3,5
H^2	80,2
CH^4	9,0
C^2H^4	4,0

Ces essais étaient effectués dans un appareil en verre, de construction spéciale, rempli de morceaux de porcelaine poreuse. Le chauffage était fait au moyen d'un four électrique.

En 1925 Ipatieff et Kljukwin (1) ont effectué des recherches sur l'hydrogénation de la naphtaline en présence des oxydes de nickel et d'aluminium.

L'hydrogénation se fait déjà à basse température. Si, par contre, on élève la température au-dessus de 300°, vers 400° et plus, on a, au lieu d'une simple hydrogénation, encore une rupture du noyau naphtalénique, avec production notable d'hydrocarbures aromatiques : benzène et dérivés.

Il y a dans les gaz un peu de méthane. Le produit liquide de la réaction contient à peu près 30 p. 100 d'hydrocarbures benzéniques, 20 p. 100 de naphtaline, le reste est de la tétraline et de la décaline.

D'après les auteurs, la décomposition se passe au moment même de la formation des produits hydrogénés. Le noyau naphtalénique hydrogéné se scinde en plusieurs endroits en donnant du benzène et ses dérivés mono et di-substitués.

Ssachanow et Tilitschejew (2) en 1928 ont publié un travail sur le processus chimique du craquage du pétrole.

Ils ont fait un certain nombre d'expériences de craquage dans des conditions déterminées en prenant des représentants de chaque série d'hydrocarbures. Parmi ces hydrocarbures figurèrent la naphtaline et la tétraline.

Avec la naphtaline, à 425° et 30 kg./cm² de pression on n'a remarqué aucun changement après plus de trois heures.

Un second essai à 475° et 50 kg./cm² de pression a donné lieu,

---

(1) Ipatieff et Kljukwin : *Ber. Deut. Chem. Gesellschaft*, 58, I, 1-3 (1925).

(2) Ssachanow et Tilitschejew : *Ber. D. Chem. Gesel.*, 62, III 658 (1929).

après quatre heures 20 minutes, à une condensation de la naphtaline en dinaphtyle, isolé à l'état cristallin.

Ces essais confirment la très grande stabilité thermique de la naphtaline.

La tétraline, beaucoup moins stable que la naphtaline, a donné à 425° à la pression de 35-40 kg./cm² après trois heures :

Des gaz + pertes	1,0 p. 100
Et des fractions :	
175-200°	1,9
200-205°	18,5
205-207°	52,2
207-209°	23,7
Résidu	1,9

Les gaz avaient la composition :

H^2	89,2 p. 100
CH^4	10,8

D'un second essai effectué à 450°, 50-100 kg./cm² de pression d'une durée de 19 heures 40 minutes, on a retiré un produit mi-solide mi-liquide.

Le résultat du fractionnement est le suivant, en p. 100 :

Gaz + pertes	18,2
95-122°	1,0
122-150°	2,0
150-175°	2,4
175-185°	3,2
185-195°	4,0
195-205°	12,5
205-210°	13,2
210-215°	2,8
215-230°	18,8
230-260°	2,7
260-370°	1,0
370-419°	3,2
419-430°	3,1
Résidu	3,0

Pertes pendant le fractionnement 8,9.

La fraction 95-122° et celle 122-150° est composée de toluène et d'o.xylène.

D'après les auteurs, il n'y a pas eu formation de benzène.

Les fractions 150-170° et 175-185° renferment, vraisembla-

blement, des homologues supérieurs du benzène : méthyl-éthylbenzène, méthyl-propylbenzène.

La fraction 185-195° est un mélange de diallylbenzène, méthylallylbenzène et tétraline.

La fraction 195-215° est de la tétraline presque pure.

La fraction 215-230° cristallise. Ces cristaux ont été caractérisés comme étant de la naphtaline.

Dans le reste on a identifié des dérivés de la naphtaline (par exemple la méthylnaphtaline) et du dinaphtyle.

En résumé, les résultats du craquage de la tétraline sont les suivants, en p. 100 :

Gaz + Pertes	18,2
95-205°	25,2
Tétraline non changée	14,1
Naphtaline	23,3
Condensés	10,4
Pertes par distillation	8,9

Les auteurs constatent, comme d'ailleurs nous l'avons déjà relaté et démontré dans nos communications à la Société chimique de France (1), que la tétraline subit sous l'influence de la chaleur les réactions suivantes :

1° Rupture du noyau hydrogéné;

2° Déshydrogénation;

3° Condensation.

Ipatieff et Orlow (2) en 1928 continuent leurs recherches sur la décomposition pyrogénée des hydrocarbures aromatiques. Ils ont répété l'expérience avec la tétraline, seulement sans pression d'hydrogène.

Ils obtiennent à côté de produits légers, de la naphtaline et des produits de condensation, d'un point d'ébullition supérieur à 360°.

(1) Hugel et Sendgren : *Bull. de la Sté Ch. de France*, 41, 1150 (1927).

(2) Ipatieff et Orlow : *Ber. D. Chem. Gesell.*, 62, 597 (1929).

DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE CRACKING.

L'appareil que nous avons employé était construit de la même façon que l'appareil de Gault et Bargmann (1); sauf quelques modifications. .

Le corps de chauffe est un tube, émaillé intérieurement, d'un diamètre intérieur de 29 mm., d'un mètre de longueur.

La surface de chauffe était de 550 cm^2. Le chauffage est fait électriquement.

Nous avons mis un soin particulier au montage de l'enroulement de chauffage, étant donné l'importance que nous attachions à avoir une température régulière dans toute la zone de chauffe. (Spires plus rapprochées aux bouts, que vers le milieu.)

Nous avions de cette façon une surface de chauffe d'une température presque constante, excepté aux bouts extérieurs.

Au tube de craquage est adjoint un réservoir, avec un dispositif d'écoulement et de réglage du débit. A l'autre bout un réservoir récepteur, et un tube pour l'échappement des gaz.

Par adjonction d'une bombe à hydrogène on pouvait maintenir la pression jusqu'à 30 kg./cm^2.

Les gaz s'échappent par un tube latéral, passent au travers d'un dispositif de réfrigération et sont captés soit dans un gazomètre, soit mesurés par un compteur.

Pour le travail sous pression d'hydrogène l'appareil a été fermé complètement.

Si les gaz de craquage faisaient augmenter la pression au-dessus de 30 kg./cm^2, on les évacuait par le tube latéral, en maintenant la pression à 30 kg./cm^2 au moyen d'un robinet détendeur.

Pour les détails de l'appareil consulter la figure 1.

(1) Gault et Bargmann : *Ann. des Comb. liq.*, 1926, p. 76.

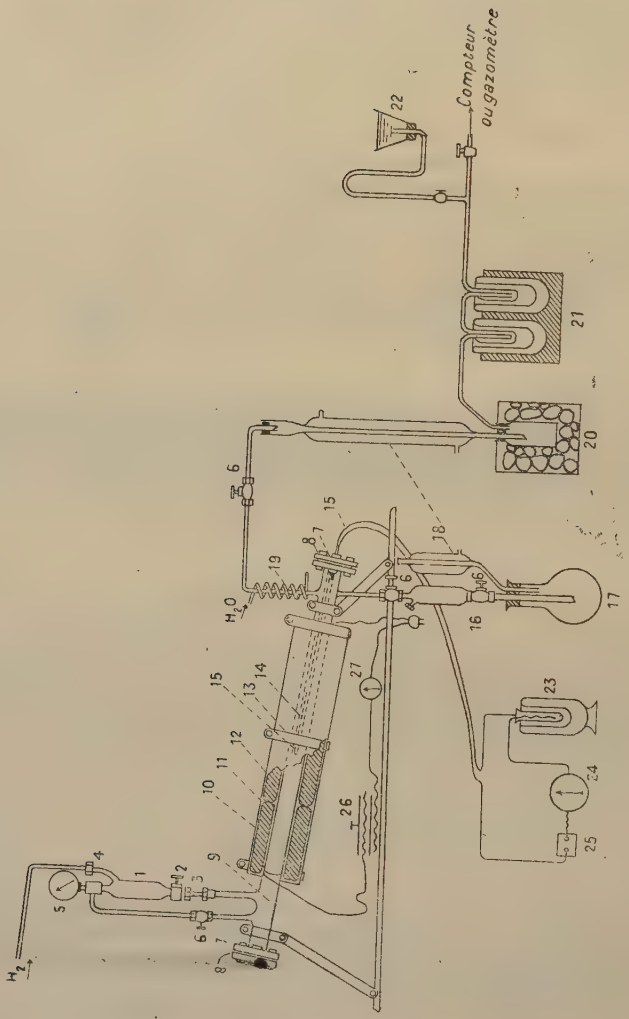

Compteur ou gazomètre
22
21
20
6
15
8
7
18
19
6
6
17
16
H_2O
15
14
13
12
11
10
9
27
23
24
25
26
4
1
2
3
5
6
7
8
H_2

Fig. 1.

MESURE DE LA TEMPÉRATURE.

La température était mesurée par un couple thermo-électrique (fer-constantan). Ce couple a été vérifié à des intervalles réguliers.

Le couple, protégé par une gaine en fer émaillé, est introduit dans le tube de craquage, de façon qu'il se trouve au milieu du tube.

DESCRIPTION DE LA FIGURE 1.

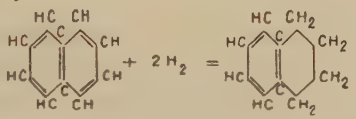
1. Réservoir.
2. Robinet de réglage du débit.
3. Tube en verre épais, résistant, permettant de surveiller l'écoulement.
4. Ouverture du réservoir, ajutage du tube à hydrogène.
5. Manomètre.
6. Robinets.
7. Fermeture à boulons.
8. Plaques de plomb, assurant l'étanchéité.
9. Corps de chauffe; tube en fer émaillé intérieurement.
10. Briques réfractaires.
11. Fils d'amiante.
12. Enroulement électrique R. C. N. 2.
13. Enveloppe en tôle.
14. Gaine protectrice du couple, émaillée extérieurement.
15. Couple thermoélectrique (fer-constantan).
16. Réservoir de réception.
17. Réservoir de vidange.
18. Réfrigérants à eau.
19. Tube en cuivre enroulé, parcouru d'eau, servant de réfrigérant.
20. 1er flacon, réfrigéré par glace + sel.
21. 2^{e} et 3^{e} flacons, réfrigérés dans des vases Dewar (CO^2+acétone).
22. Prise de gaz, pour l'analyse.
23. Couple froid, dans un vase Dewar.
24. Microampèremètre.
25. Résistance fixe.
26. Résistance.
27. Ampèremètre.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DE LA TÉTRALINE PURE.

Le tétrahydronaphtalène, connu dans le commerce sous le nom de tétraline, est un produit obtenu industriellement par hydrogénation partielle du naphtalène.

En présence de certains catalyseurs et dans des conditions déterminées, le naphtalène fixe quatre atomes d'hydrogène sur un des noyaux.



Evidemment ce produit du commerce, même pur, contient encore un peu de naphtalène et des produits hydrogénés intermédiaires. Pour le purifier nous avons distillé la tétraline deux fois.

La première fois avec une colonne Vigreux de 40 cm. de haut. Cette première distillation éliminait les impuretés, ainsi que l'eau incluse (2 à 3 p. 100).

La fraction 204-208°, après l'avoir laissée séjourner sur des copeaux de sodium, pour enlever les dernières traces d'humidité, était redistillée sur du sodium avec une colonne Vigreux de 80 cm. de haut.

La fraction passant entre 205-207° (corr.) a été prise pour nos expériences.

La tétraline, étant très hygroscopique, il faut la conserver dans des flacons bouchés à l'émeri, sur du sodium.

Le tétrahydronaphtalène employé avait les propriétés physiques suivantes :

Densité 20°/4° : 0,970 à 0,976.
Indice de réfraction : 20/D : 1,5434-1,5472.
Point d'ébullition : 205-207° (corr.).

Le P. E., L'I. R. et la D-té correspondent exactement aux indications données par différents auteurs : Leroux, Zelinsky, etc.

CRAQUAGE DE LA TÉTRALINE.

Le travail sur la décomposition thermique de la tétraline peut être subdivisé en plusieurs chapitres.

Notre but étant d'obtenir une image quantitativement exacte des différentes réactions qui ont lieu, une étude préliminaire des meilleures conditions de craquage, ainsi qu'une mise au point de l'analyse qualitative et quantitative des produits résultants a été nécessaire.

Nous étudierons donc :

1° Les conditions du craquage de la tétraline;

2° L'analyse des produits obtenus;

3° Le mécanisme de la décomposition de la tétraline.

CHAPITRE PREMIER.

I. — ÉTUDES DES CONDITIONS DE CRAQUAGE DE LA TÉTRALINE.

Les chercheurs qui nous ont précédé dans l'étude de la décomposition pyrogénée de la tétraline, notamment Jones (1), ont établi que la température à laquelle la tétraline se disloque, est très élevée et qu'elle est située aux environs de 550°.

Le tout premier résultat à atteindre était de fixer l'intervalle de température dans lequel il serait intéressant de déterminer les réactions de décomposition de la tétraline.

La limite inférieure est la température au-dessous de laquelle la tétraline ne subit, dans nos conditions, aucune décomposition.

La limite supérieure est la température à laquelle des réactions

(1) Jones : *loc. cit.*, p. 4.

secondaires deviennent prépondérantes; comme par exemple la déshydrogénation, ainsi que la décomposition des produits primaires de craquage.

Nous avons fait des essais à : 550°, 580°, 600°, 625°, 650°, 700°.

Tous les essais ont été effectués sur 100 cm³ de tétraline. Les produits résultants ont été distillés sommairement avec une colonne Vigreux de 20 cm. de haut, pour fixer le degré de décomposition.

Le fractionnement était fait suivant le schéma :

80-150°;
150-175°;
175-195°;
195-209°;
Résidu + pertes.

Les fractions sont calculées en p. 100, volume par rapport au liquide initial.

Expériences sur les limites de température.

1° Essai à 550° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96 cm³
Couleur	jaune pâle

Distillation fractionnée en p. 100 par rapport au liquide initial :

75-150°	rien
150-175°	rien
175-195°	qq. gouttes
195-209°	96,0
Résidu + pertes	4,0

2° Essai à 580° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96 cm³
Quantité de gaz à 750 mm. et 19°	1,5 lit.
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	1,36 lit.
Couleur	jaune pâle

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	0,9
150-175°	0,2
175-195°	0,2
195-209°	91,0
Résidu + pertes	7,7

3° Essai à 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96 cm³
Quantité de gaz à 756 mm. et 18°	1,60 lit.
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	1,388 lit.
Couleur	jaune pâle

Distillation fractionnée en p. 100 :

79-150°	1,4
150-175°	1,2
175-195°	0,9
195-209°	90,0
Résidu + pertes	6,5

4° Essai à 625° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	90 cm³
Quantité de gaz à 759 mm. et 18°	8,92 lit.
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	8,117 lit.
Couleur	jaune brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	4,3
150-175°	2,1
175-195°	1,0
195-209°	60,5
Résidu + pertes	33,1

5° Essai à 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	85 cm³
Quantité de gaz à 761 mm. et 19°	30,8 lit.
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	28,15 lit.
Remarque	se solidifiant à froid

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	4,5
150-175°	2,9
175-195°	1,1
195-209°	4,0
Résidu + pertes	87,5

6° Essai à 700° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du solide récupéré	
Quantité de gaz à 761 mm. et 19°	38,1 lit.
Quantité de gaz à 760 mm et 0°	35,4 lit.
Remarque	solide brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	2,7
150-175°	0,7
175-195°	qq. gouttes
195-209°	qq. gouttes
Résidu + pertes	96,6

Pour mieux pouvoir comparer les résultats nous les avons réunis dans un tableau :

Tableau récapitulatif I.

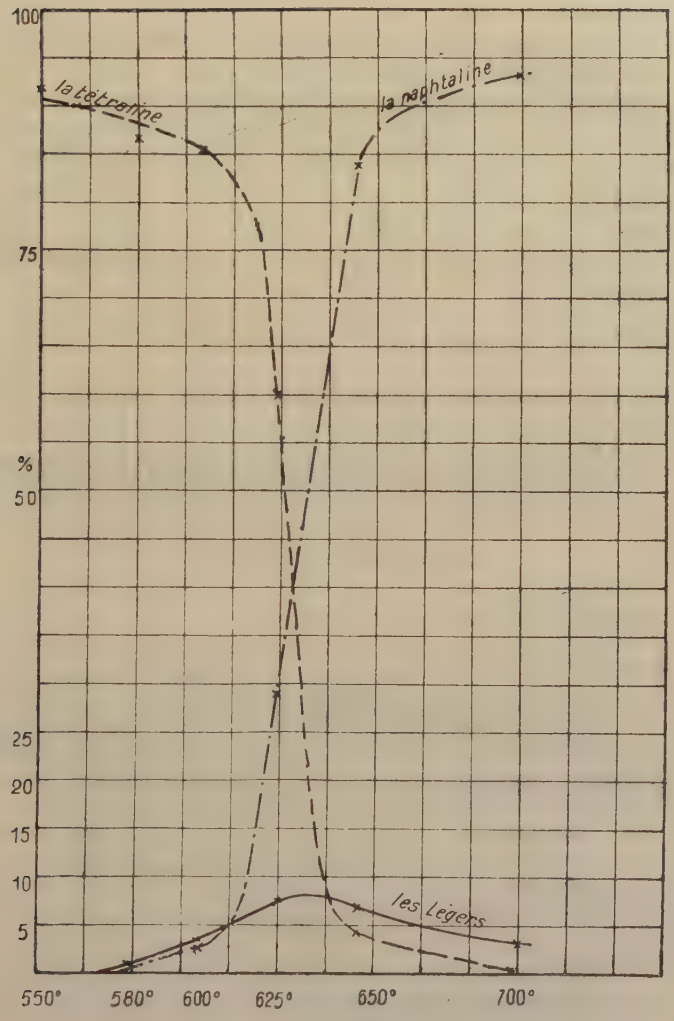
FRACTIONS.	550°.	580°.	600°.	625°.	650°.	700°.
80–150°	rien	0,9	1,4	4,3	4,5	2,7
150–175°	rien	0,2	1,2	2,1	"	0,7
175–195°	quelques gouttes	0,2	0,9	1,0	1,1	quelques gouttes
195–209°	96,0	91,0	90,0	60,5	4,0	"
Résidu + pertes	4,0	7,7	6,5	33,1	87,5	96,6

On peut en tirer les conclusions suivantes (voir aussi le graphique I) :

1° La tétraline commence dans les conditions choisies à se décomposer entre 550° et 580°.

2° Il y a simultanément craquage, ce que démontre la présence des fractions légères, et déshydrogénation en naphtaline (résidu solide cristallin).

GRAPHIQUE I.


100
75
%
50
25
20
15
10
5
la tétraline
la naphtaline
les Legers
550°
580°
600°
625°
650°
700°

3° Le p. 100 des produits craqués (fractions légères), n'augmente pas beaucoup avec la température.

La déshydrogénation, par contre, croît fortement avec la température et devient de beaucoup la réaction prépondérante, à tel point qu'au dessus de 650° la proportion de produits craqués diminue.

La zone de craquage de la tétraline est donc fixée dans des limites très étroites : entre 580°-650°.

Le rôle de la température étant déterminé, nous avons étudié différents facteurs susceptibles d'influencer le résultat, particulièrement en vue d'une augmentation des p. 100 en produits de craquage. Nous avons ainsi recherché l'influence de la vitesse de passage des vapeurs de tétraline dans le tube en variant le débit.

a. Ecoulement rapide : 100 cm^3 en 15 minutes à 600°, 650° et 700°.

b. Ecoulement moyen : 1 cm^3 par 2 minutes à 600°, 650° et 700°.

C'est le même débit que nous avons employé pour la détermination des limites de température.

c. Ecoulement lent : 1 cm^3 en 6 minutes à 600°, 650° et 700°.

Expériences sur le débit.

a. Débit : 100 cm^3 en 15 minutes.

A 600° :

Quantité de tétraline employée.....	100 cm^3
Quantité du liquide récupéré.....	96 cm^3

Distillation fractionnée en p. 100

80-150°	rien
150-195°	rien
195-209°	94,0
Résidu + pertes.....	6,0

A 650° :

Quantité de tétraline employée.....	100 cm^3
Quantité du liquide récupéré.....	80 cm^3

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	1,5
150-195°	2,0
195-209°	45,0
Résidu + pertes	51,5

A 700° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	80 cm³

Remarque : se solidifiant à froid.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	4,0
150-195°	2,6
195-209°	20,0
Résidu + pertes	73,4

b. Débit : 100 cm³ en 200 minutes.

A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96 cm³

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	1,3
150-195°	2,2
195-209°	90,0
Résidu + pertes	6,5

A 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	90 cm³

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	5,0
150-195°	3,1
195-209°	6,0
Résidu + pertes	85,9

A 700° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du solide récupéré	80 cm³

Remarque : se solidifiant à froid.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	3,0
150-195°	0,5
195-209°	qq. gouttes
Résidu + pertes	96,5

c. Débit : 100 cm³ en 600 minutes.

A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	90 cm³

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	2,0
150-195°	2,1
195-209°	80,0
Résidu + pertes	15,9

A 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du solide récupéré	//

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	5,0
150-195°	3,0
195-209°	qq. gouttes
Résidu + pertes	92,0

A 700° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du solide récupéré	//

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	1,0
150-195°	0,5
195-209°	qq. gouttes
Résidu + pertes	98,5

Le tableau II résume les résultats obtenus.
(Voir aussi le graphique II.)

GRAPHIQUE II.

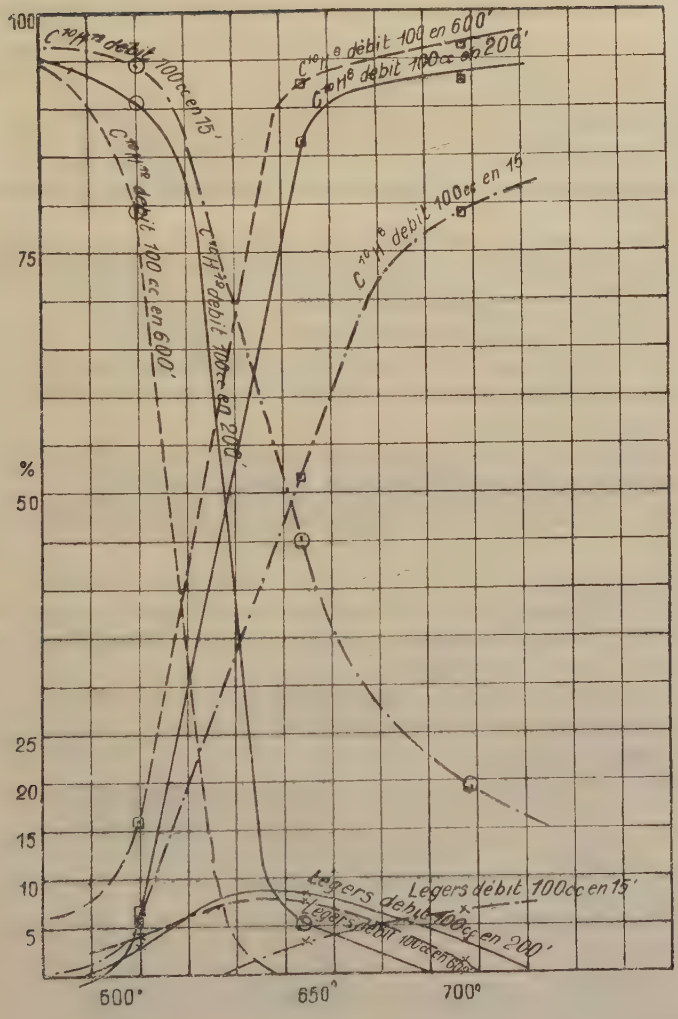


Tableau récapitulatif II.

Le p. 100 des produits craqués (fractions 80-150° et 150°-195° réunies) en fonction de la température et du débit.

DÉBIT.	600°.	650°.	700°.
100 cc. en 15 minutes	rien	3,5	6,6
100 cc. en 200 minutes	3,4	8,1	3,5
100 cc. en 600 minutes	4,1	8,0	1,5

Nous voyons que le débit de 100 cm^3 en 15 minutes est trop rapide. Il faudrait travailler à des températures plus élevées qui favorisent les réactions secondaires.

Le débit moyen de 100 cm^3 en 200 minutes semble être le débit le plus approprié. Entre les résultats obtenus avec un débit de 100 cm^3 en 200 minutes et celui de 600 minutes il n'y a pas de très grande différence.

Le débit de 100 cm^3 en 600 minutes est trop lent parce qu'il nécessite pour chaque expérience un temps très long.

Nous avons donc adopté définitivement pour toutes les expériences le débit de 1 cc. en 2 minutes.

En variant la vitesse de passage des vapeurs de tétraline il n'y a donc pas moyen d'augmenter le rendement en produits craqués. Nous avons alors essayé dans cet ordre d'idée l'influence de la pression d'hydrogène.

Le tube de craquage a été relié à une bombe d'hydrogène; par l'intermédiaire d'un manomètre détendeur la pression a été maintenue constante.

Pour cette étude nous avons effectué des expériences :

1° 10 kg./cm^2 de pression d'hydrogène : à 550°, 600°, 650°.

2° 15 kg./cm^2 de pression d'hydrogène : à 550°, 600°, 650°.

3° 25 kg./cm^2 de pression d'hydrogène à 580°, 600°, 625°, 650°.

4° 30 kg./cm^2 de pression d'hydrogène à 580°, 600°, 625°, 650°.

1° 10 kg./cm² à 55o° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96 cm³
Couleur	jaune claire

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	rien
150-175°	rien
175-195°	qq. gouttes
195-209°	95,0
Résidu + pertes	5,0

A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	92 cm³
Couleur	jaune claire

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	2,5
150-175°	1,1
175-195°	0,9
195-209°	87,0
Résidu + pertes	8,5

A 65o° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	

Remarque : se solidifiant à froid.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	6,5
150-175°	3,0
175-195°	1,2
195-209°	5,9
Résidu + pertes	83,4

2° 15 kg./cm² à 55o° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96,5 cm³
Couleur	jaune claire

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	rien
150-175°	rien
175-195°	qq. gouttes
195-209°	96,0
Résidu + pertes	4,0

A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	92 cm³
Couleur	jaune brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

79-150°	3,1
150-175°	2,6
175-195°	1,0
195-209°	83,0
Résidu + pertes	10,4

A 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du solide récupéré	
Couleur	brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	9,2
150-175°	3,0
175-195°	2,2
195-209°	8,6
Résidu + pertes	78,0

3° 25 kg./cm² à 580° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	95 cm³
Couleur	jaune clair

Distillation fractionnée en p. 100 :

79-150°	2,6
150-175°	2,0
175-195°	2,0
195-209°	86,0
Résidu + pertes	7,4

A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	92 cm³
Couleur	jaune

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	4,1
150-175°	2,1
175-195°	0,9
195-209°	82,0
Résidu + pertes	10,9

A 625° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	85 cm³
Couleur	brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	10,6
150-175°	3,1
175-195°	1,0
195-209°	50,0
Résidu + pertes	35,3

A 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du solide récupéré	
Couleur	brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

79-150°	15,1
150-175°	1,8
175-195°	0,8
195-209°	9,0
Résidu + pertes	73,3

4° 30 kg./cm² à 580° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	96 cm³
Couleur	jaune

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	7,4
150-175°	2,3
175-195°	1,0
195-209°	80,4
Résidu + pertes	8,9

A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	95 cm³
Couleur	jaune

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	9,1
150-175°	3,0
175-195°	1,9
195-209°	65,9
Résidu + pertes	20,1

A 625° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	81 cm³
Couleur	jaune brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	14,8
150-175°	3,1
175-195°	1,2
195-209°	36,9
Résidu + pertes	44,0

A 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	env. 77,8 cm³

Remarque : se solidifiant à froid.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	15,1
150-175°	3,2
175-195°	1,3
195-209°	8,0
Résidu + pertes	72,4

Tableau récapitulatif III.

Les p. 100 de produits craqués en fonction de la température et pression.

PRESSION.	550°.	580°.	600°.	625°.	650°.
Pression atmosphérique.....	rien	1,3	3,5	7,4	8,5
10 kilogr./cm².....	rien	"	4,5	"	10,7
15 kilogr./cm².....	quelques gouttes	"	6,7	"	14,4
25 kilogr./cm².....	"	6,6	7,1	14,7	17,7
30 kilogr./cm².....	"	10,7	14,0	19,1	19,6

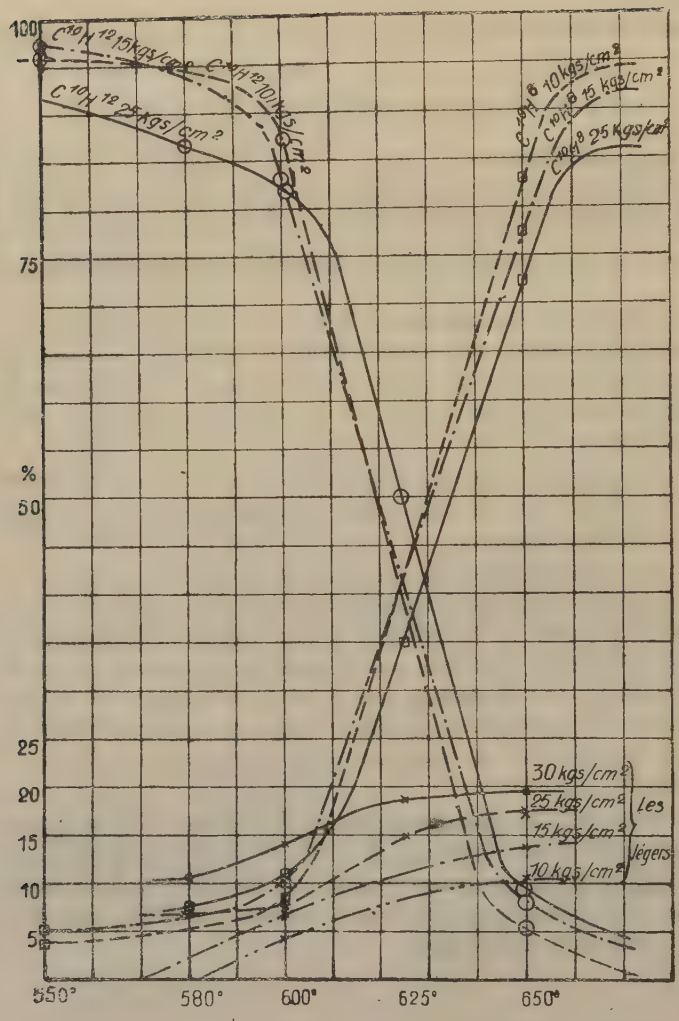
L'influence de la pression d'hydrogène est très nette : (voir aussi le graphique III). Elle favorise le craquage : à pression atmosphérique nous obtenons à 650° 8,5 p. 100 de légers seulement, tandis qu'à 30 kg./cm² de pression nous obtenons mieux déjà à 580°.

Le graphique IV montre l'influence de la pression d'hydrogène de 30 kg./cm² sur les deux réactions concurrentes : le craquage et la déshydrogénation.

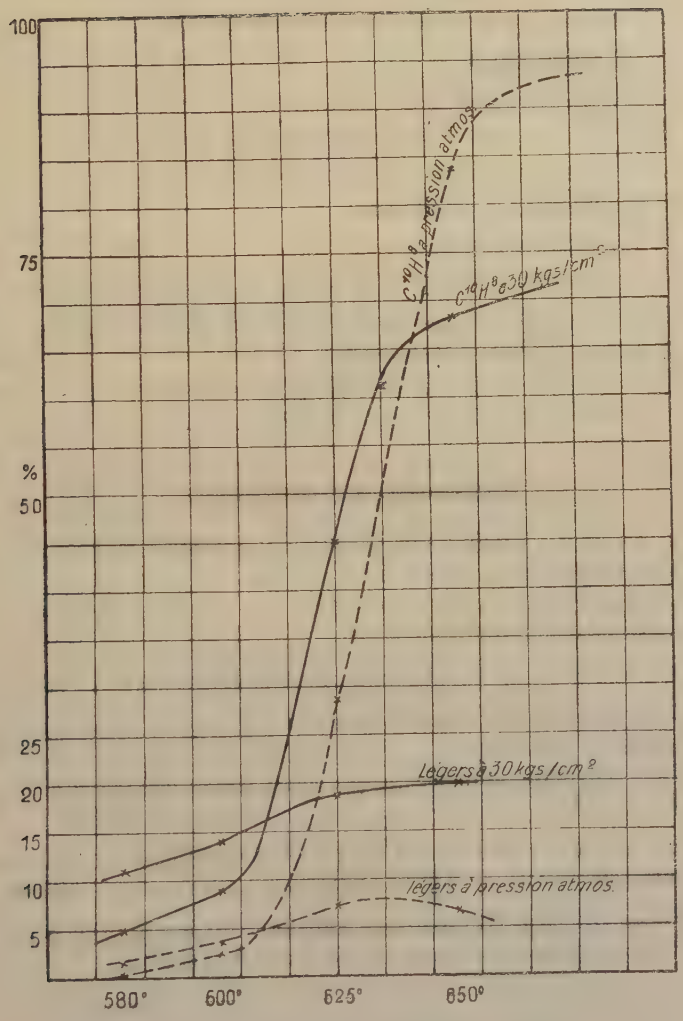
Il est remarquable de constater qu'à pression ordinaire la réaction de craquage est prépondérante jusque vers les 600°. Sous l'influence de la pression de 30 kg./cm² d'hydrogène les deux vitesses de réactions sont favorisées; cependant la réaction de craquage l'est davantage, parce que le décalage entre les deux réactions est plus grand. La température à laquelle elles deviennent équivalentes, est également plus élevée, elle est située vers les 615°.

Il est à prévoir que des pressions d'hydrogène beaucoup plus fortes permettront de scinder la tétraline plus complètement, surtout parce qu'il sera alors possible de travailler à des températures plus basses que 580° où la réaction de déshydrogénation doit passer à l'arrière plan.

GRAPHIQUE III.



GRAPHIQUE IV.



Craquage de la tétraline en présence de certains catalyseurs.

Nous avons complété l'étude sur l'amélioration des rendements en produits de craquage par l'emploi de catalyseurs.

Les catalyseurs que nous avons employés sont :

1° La pierre ponce;

2° La limaille de fer;

3° Le fer : en nous servant d'un tube en fer;

4° La limaille de fer, cuivrée;

5° Le chlorure d'aluminium;

6° Le soufre dissous;

7° Le calcium métallique en cubes.

Nous avons choisi une température et pression moyennes; 600° et 15 kg./cm² d'hydrogène.

Dans certains cas nous avons estimé assez intéressant de répéter les essais à d'autres températures encore.

Préparation des catalyseurs.

1° La pierre ponce a été réduite en morceaux d'un diamètre uniforme, passant au tamis de 2 à 3 mm.

La purification et la préparation ont été faites d'après les indications de H. Goldthorpe (1);

2° La limaille de fer était celle du commerce, lavée et séchée;

3° Le tube en fer nous a servi surtout comme support pour les cubes de calcium.

Pour voir son influence propre nous avons effectué un essai avec lui seul.

4° La limaille de fer a été cuivrée électrolytiquement dans une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, puis lavée et séchée;

5° Le chlorure d'aluminium anhydre, chimiquement pur, a été mis en suspension dans les 100 cm³ de tétraline;

---

(1) H. Goldthorpe : *Ann. de l'Off. Nat. Com. liq.*, mai-avril 1928, p. 136.

6° La fleur de soufre, chimiquement pure, a été dissoute dans la tétraline;

7° Le calcium métallique a été coupé en cubes uniformes et disposé dans un tube de fer : ce dernier était introduit dans le four.

Le calcium subit à 330° une hydrogénation en donnant l'hydrure CaH^2, c'est donc celui-ci qui agit comme catalyseur.

LES EXPÉRIENCES.

1° Pierre ponce :

Quantité de tétraline employée.....	100	cm³
Quantité du liquide récupéré.....	83	cm³

Couleur : jaune clair, trouble.

Distillation fractionnée en p. 100 :

79-150°	7,0
150-175°	2,0
175-195°	1,0
195-209°	62,0
Résidu + pertes.....	28,0

2° Limaille de fer :

Quantité de tétraline employée.....	100	cm³
Quantité du liquide récupéré	90	cm³

Couleur : jaune clair, trouble.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	3,3
150-175°	1,8
175-195°	1,4
195-209°	82,0
Résidu + pertes.....	11,5

3° Le tube de fer :

Quantité de tétraline employée.....	100	cm³
Quantité du liquide récupéré.....	90	cm³
Couleur.....	brun	

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	4,2
150-175°	2,1
175-195°	1,0
195-209°	76,0
Résidu + pertes	16,7

4° Limaille de fer, cuivrée :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	80 cm³
Couleur	brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

79-150°	7,8
150-175°	2,1
175-195°	1,0
195-209°	59,0
Résidu + pertes	30,2

5° Chlorure d'aluminium :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	75 cm³
Couleur	jaune opalescent

Distillation fractionnée en p. 100 :

85-150°	9,1
150-175°	1,5
175-195°	1,0
195-209°	46,0
Résidu + pertes	42,4

6° Soufre dissous :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	90 cm³
Couleur	jaune brun.

Odeur : des composés sulfurés et H^2S.

Distillation fractionnée en p. 100 :

95-150°	3,1
150-175°	1,1
175-195°	0,6
195-209°	78,8
Résidu + pertes	12,4

7° Calcium métallique :

a. A 400-450° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	94 cm³
Couleur	jaune clair.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	//
150-175°	1,0
175-195°	//
195-209°	90,0
Résidu + pertes	9,0

b. A 600° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	//
Couleur	brun

Remarque : se solidifiant à froid, suspension de carbone. Le catalyseur transformé en partie en Ca^3C.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	2,1
150-175°	1,0
175-195°	0,4
195-209°	30,0
Résidu + pertes	66,5

c. A 650° :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	//
Couleur	brun noir

Remarque : se solidifiant à froid. Beaucoup de carbone pulvérulent dans le four.

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	//
150-175°	1,9
175-195°	//
195-209°	19,0
Résidu + pertes	32,0
Carbone pulvérulent	47,1

Les catalyseurs, tout en augmentant le p. 100 en légers, augmentent aussi la réaction de déshydrogénation : celle-ci naturellement plus fortement encore. (Voir le tableau IV et le graphique V.)

Tableau récapitulatif IV.

Les fractions en p. 100 à 600° et 15 kg./cm² de pression d'hydrogène.

FRACTIONS.	Sans catalyseurs.	$AlCl^3$.	Lim. fer cuivrée	Pierre ponce.	Tube fer.	Lim. fer.	Soufre dissous	CaH^2.
80–150°	3,1	9,1	7,8	7,0	4,2	3,3	3,1	2,1
150–175°	2,6	1,5	2,0	2,0	2,1	1,8	1,1	1,0
175–195°	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,4	0,6	0,4
195–209°	83,0	46,0	59,0	62,0	76,0	82,0	78,8	30,0
Résidu + pertes	10,4	42,4	30,2	28,0	16,7	11,5	12,4	66,5

Il n'y a tout de même pas de régularité apparente dans l'action des différents catalyseurs.

Ainsi le chlorure d'aluminium favorise les deux réactions de craquage et de déshydrogénation. La déshydrogénation l'est peut-être davantage.

L'hydrure de calcium semble plutôt attarder le craquage; il est cependant un agent déshydrogénant excellent, plus actif même que le $AlCl^3$.

Le soufre dissous, le fer sont des catalyseurs très faibles.

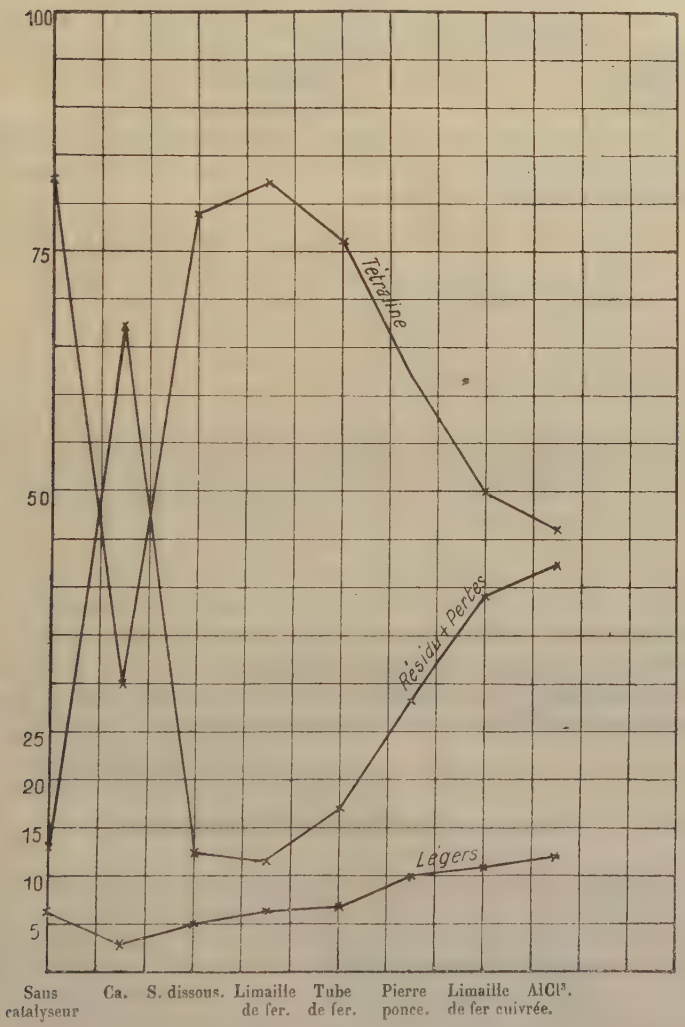
Le cuivre et la pierre ponce sont plus énergiques; ils activent les deux réactions d'une manière sensiblement égale.

Cette courte étude démontre que le craquage et la déshydrogénation de la tétraline peuvent être activés par la présence de catalyseurs ou de substances étrangères, jouant un rôle catalytique.

Ces deux réactions ne sont cependant pas toujours activées dans la même mesure. Nous avons trouvé des corps qui favorisent davantage la déshydrogénation, mais nous n'en avons pas trouvé qui fassent l'inverse, augmentent l'intensité de craquage au détriment de la déshydrogénation. C'est pour cette raison que nous n'avons pas poursuivi l'étude du craquage de la tétraline en présence de catalyseurs.

GRAPHIQUE V.

Les p. 100 des fractions en fonction des catalyseurs employés.



Nous nous sommes décidé à travailler dans les conditions suivantes :

1° Températures : 580°, 600°, 625° et 650°;

2° Pressions atmosphérique et de 30 kg./cm² d'hydrogène.

Les quantités de produits craqués, étant toujours très faibles, il nous fallait craquer des quantités considérables de tétraline, suffisantes pour pouvoir les analyser qualitativement et quantitativement.

De grandes quantités de tétraline restant inaltérées par un seul passage, nous avons essayé l'effet de plusieurs passages répétés sur la composition du liquide.

Essai à plusieurs passages à 600° et 15 kg./cm² d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré 1 fois	92 cm³
Quantité du liquide récupéré 2 fois	69 cm³

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	5,2
150-175°	3,0
175-195°	2,2
195-209°	52,0
Résidu + pertes	37,6

On constate une augmentation très forte de naphtaline. Il semble donc que le liquide de craquage contient un produit favorisant la déshydrogénation.

Nous avons supposé que ce serait peut-être dû à l'influence de la naphtaline dissoute. Pour le vérifier, nous avons dissous de la naphtaline dans de la tétraline fraîche.

Essais sur l'influence de la naphtaline.

a. A 580° et 15 kg./cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité de naphtaline ajoutée	2 p. 100
Quantité du liquide récupéré	96 cm³.
Couleur	jaune clair

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	2,1
150-175°	1,6
175-195°	0,1
195-209°	91,0
Résidu + pertes	5,2 + 2 p. 100 de naphtaline

b. A 600° et 15 kg./cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	91 cm³
Quantité de naphtaline ajoutée	2 p. 100
Couleur	jaune

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	4,2
150-175°	1,2
175-195°	1,1
195-209°	84,0
Résidu + pertes	9,5 + 2 p. 100 de naphtaline

Nous n'avons remarqué aucune influence notable de la naphtaline dissoute sur la marche de la réaction. Il est cependant sûr que cette influence déshydrogénante est à ramener à des substances qui accompagnent la tétraline : parce que de la tétraline récupérée par distillation fractionnée donne des résultats tout à fait analogues à ceux obtenus par l'essai à plusieurs passages.

Nous avons pour cette raison été obligé de nous servir de la tétraline fraîche pour toutes nos opérations.

On comprendra aisément qu'après ces expériences avec de la tétraline récupérée, nous ayons tenu à vérifier la constance des résultats dans des opérations différentes, faites à des temps différents, mais dans des conditions identiques.

Le tableau V, composé dans ce but, montre que la constance des résultats est très bonne.

FRACTIONS.	600°.			650°.		
	1	2	3	1	2	3
80-150°	1,5	1,4	1,3	5,0	4,5	4,9
150-175°	1,5	1,2	1,3	2,8	2,9	2,2
175-195°	0,5	0,9	0,9	0,6	1,1	1,0
195-209°	91,0	90,0	90,0	6,0	4,0	8,0
Résidu + pertes	5,5	6,5	6,4	85,9	87,5	83,9

En considérant que tous ces fractionnements étaient faits avec une colonne Vigreux de 20 cm .de haut, les divergences sont situées dans les limites d'erreurs admissibles.

*
* *

Nous avons réuni en un seul résumé toutes les conclusions que nous pouvons tirer de ces expériences préliminaires en vue d'une étude quantitative du craquage de la tétraline :

1° La zone de température intéressante pour le craquage de la tétraline est comprise, dans notre dispositif d'expérimentation, entre 580° et 650°.

Au-dessous de 580° il n'y a pas de réaction appréciable, au-dessus de 650° c'est la déshydrogénation qui devient presque la seule réaction.

Nous avons décidé d'explorer toute cette zone par une série d'expériences situées à des intervalles de température très étroites : 580°, 600°, 625°, 650°;

2° L'utilisation de catalyseurs n'a pas pu être envisagée parce que d'une part ils ne nous ont pas donné satisfaction en ce qui concerne l'augmentation de produits craqués; d'autre part il ne nous semblait pas établi que nous puissions avoir des résultats facilement retrouvables.

Quant aux autres conditions de travail nous nous sommes spécialement rendu compte :

4° Que les résultats sont reproduisibles à condition que l'on emploie de la tétraline fraîche n'ayant jamais servi;

5° Le débit le plus favorable a été trouvé pour un écoulement de 1 cm^3 en 2 minutes.

Le rendement en produit craqué augmente quand on ralentit le passage des vapeurs à travers le tube; il semble tendre vers un maximum, qui est atteint pour un écoulement de 1 cm^3 en 6 minutes. La durée d'expérience devient alors trop grande. Notre choix s'est porté sur le débit susmentionné qui réunit l'avantage d'une durée d'expérience acceptable avec un rendement en produit de craquage qui est très près du maximum que l'on peut obtenir.

CHAPITRE II.

L'ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS PAR CRAQUAGE DE LA TÉTRALINE.

Prenons les deux séries d'expériences à pression atmosphérique et à pression de 30 kg. cm² d'hydrogène, aux mêmes températures: 580°, 600°, 625°, 650°.

Dans la première série la quantité de gaz est suffisante pour pouvoir l'analyser.

Les méthodes pour l'analyse du gaz sont les suivantes :

Les analyses ont été effectuées dans une burette de Hempel; comme liquide de fermeture l'eau saturée de sel marin.

1° Dosage de l'air : par absorption de l'oxygène inclus par une solution alcaline de pyrogallol, supposant que la contraction représente 1/5 du volume de l'air;

2° Dosage des acétyléniques : *a.* D'après Lebeau-Damiens (1) : solution légèrement alcaline de 25 gr. d'iodure mercurique et 30 gr. d'iodure de potassium dans 100 cm³ d'eau :

b. Aussi par formation d'un précipité avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

3° Dosage des éthyléniques supérieurs : avec absorption dans l'acide sulfurique à 63°B-é.

4° Dosage de l'éthylène : suivant Lebeau-Damiens (2) par absorption dans l'acide sulfurique concentré avec addition de 1 p. 100 d'acide vanadique;

5° Dosage de l'hydrogène : *a.* par absorption par la mousse de palladium (3).

b. Par combustion dans un capillaire de Drehschmidt.

---

(1) Lebeau-Damiens : *Ann. de Chimie VII*, 240-248 (1917).

(2) Lebeau-Damiens : *loc. cit.*

(3) Gault-Hessel : *Bulletin de l'Institut du Pétrole*, t. I, fasc. V, p. 491 (1924).

6° Dosage du méthane : par combustion dans un capillaire de Drehschmidt;

7° Dosage du méthane + saturés supérieurs gazeux : ils ont été calculés par différence.

*
* *

Les quantités de gaz augmentent avec la température :

	580°	600°	625°	650°
Quantité en litres..	1,360	1,377	8,117	28,150

Les constituants du gaz sont toujours les mêmes, seulement leurs proportions varient :

Composition du gaz en p. 100 (voir aussi le graphique VI) :

H. CARBURES.	580°.	600°.	625°.	650°.
$CH^2 = CH^2$	5,0	4.1	1.2	1.2
CH^4	38,0	33.2	16.0	22.0
H^2	57,0	62,7	82.8	76.8

Analyse du liquide récupéré.

Le liquide récupéré est examiné au point de vue de son indice de réfraction et de sa densité.

1° Les indices de réfraction ont été pris avec l'appareil de Féry;

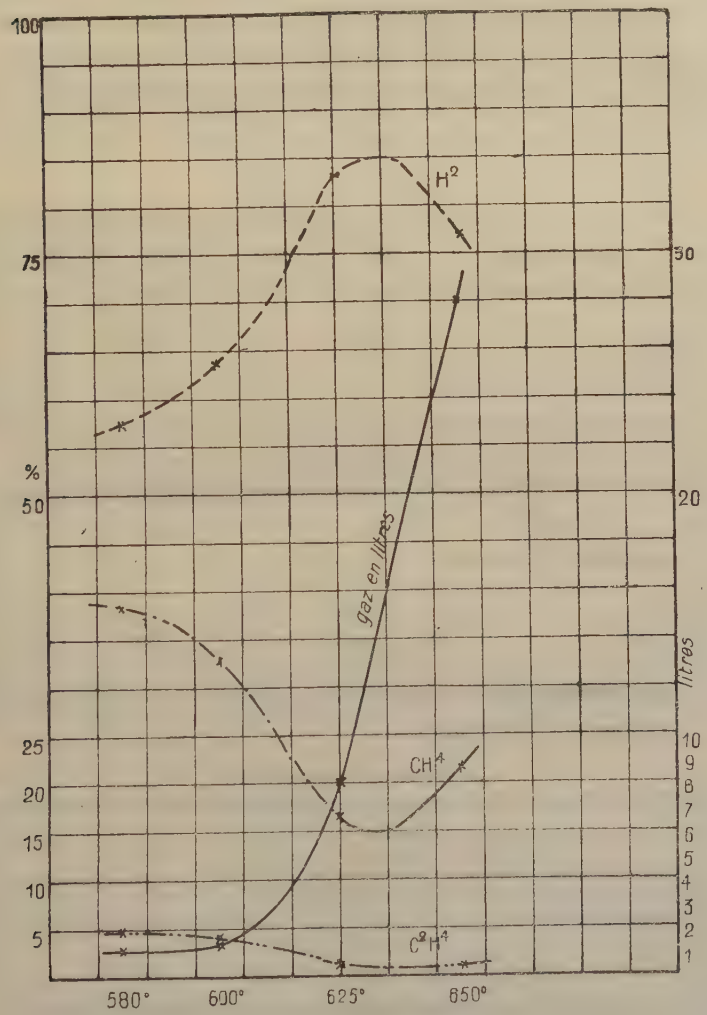
2° Les densités ont été déterminées au picnomètre à 20° et rapportées à l'eau à 4°.

Les indices de réfraction des liquides récupérés.

PRESSION.	580°.	600°.	625°.	650°.
A pression atmosphérique	1,5431	1,5400	1,5631	"
A 30 kilogr./cm² d'H^2	1,5401	1,5435	1,5676	"

GRAPHIQUE VI.

La quantité totale de gaz en litres et les quantités respectives de méthane, éthylène et hydrogène en p. 100 en fonction de la température.



4.

Les densités des liquides récupérés.

PRESSION.	580°.	600°.	625°.	650°.
A pression atmosphérique	0,970	0,968	0,991	"
A 30 kilogr./cm² d'H².....	0,950	0,971	0,989	"

Après distillation fractionnée, comme précédemment, avec une colonne Vigreux de 20 cm. de haut, nous avons soumis les fractions, à leur tour, aux déterminations physiques : l'I. R. et D-té.

Les indices de réfraction des fractions :

A pression atmosphérique.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
80–150°.....	1,5023	1,5001	1,5040	1,5004
150–175°.....	"	1,5103	1,5092	1,5171
175–195°.....	"	1,5201	1,5200	1,5341
195–209°.....	1,5441	1,5462	1,5471	1,5531

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
80–150°.....	1,5021	1,5004	1,5001	1,5014
150–175°.....	1,5107	1,5096	1,5201	1,5134
175–195°.....	1,5372	1,5274	1,5307	1,5380
195–209°.....	1,5471	1,5453	1,5492	1,5571

Les densités des fractions :

A pression atmosphérique.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
80 150°.....	"	0,869	0,871	0,869
150–175°.....	"	"	"	0,911
175–195°.....	"	"	"	"
195–209°.....	0,972	0,973	0,977	0,983

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
80-150°.....	0,861	0,859	0,856	0,867
150-175°.....	0,859	0,900	0,911	0,901
175-195°.....	"	0,931	"	0,941
195-209°.....	0,969	0,977	0,971	0,981

L'examen de toutes ces fractions d'une distillation Vigreux simple, au point de vue de leurs I. R. et D-té nous montre nettement que, quelle que soit la température de craquage, nous sommes en présence des mêmes composants.

La faible quantité ne nous permet pas de pousser particulièrement pour chaque fraction l'investigation au point de vue de leurs compositions chimiques.

Pour ce faire nous avons réuni, étant toujours en présence des mêmes corps, les fractions de 80-150°, 150-175° et 175-195°, provenant des différentes expériences pour avoir une quantité plus appréciable.

Cet ensemble a été soumis à une distillation fractionnée soignée avec une colonne spéciale de Widmer (1), d'après les indications de son constructeur.

Cette colonne permet, avec même de très faibles quantités, de fractionner, voir séparer même, les différents constituants. Cette colonne Widmer nous a rendu de très grands services par sa précision et sa constance.

La distillation fractionnée a été faite surtout en suivant les différents paliers.

Chaque fraction a été analysée au point de vue de l'I. R. et de sa D-té.

Immédiatement nous nous sommes rendu compte, en comparant le P. E., l'I. R. et la D-té, que pour chaque fraction nous avons à faire à des hydrocarbures de la série aromatique.

Pour en être sûr : chaque palier a été soumis à une analyse individuelle qualitative et quantitative pour s'assurer de sa pureté.

(1) Widmer : *Thèse*, Zurich, 1923.

Benzène. — La fraction correspondante au benzène (80-85°) a donné par nitration le nitrobenzène (P. E. 208°) et le dinitrobenzène (P. F. 87°).

Pour s'assurer de sa pureté, nous avons fait un dosage du benzène par précipitation sous forme d'un complexe cristallin, bleuâtre : $Ni(CN)^2NH^3(C^6H^6)$.

Toluène. — La fraction 105-115° a donné par nitration poussée le dinitrotoluène (P. F. 72°).

O.xylène, éthylbenzène, styrolène. — Dans les fractions 130-136° et 136-150° réunies nous avons identifié qualitativement : l'o.xylène par oxydation avec l'acide chromique, donnant l'acide o.phtalique.

Pour la séparation et le dosage nous avons travaillé d'après la méthode de Friedel-Crafts. L'o.xylène donne l'o.tétrabromoxylène (P. F. 260°) et l'éthylbenzène donne du pentabromoéthylbenzène (P. F. 142°). Le styrolène donne un bromure liquide.

Allylbenzène, propenylbenzène, méthyl-allylbenzène, propylbenzène. — La fraction 150-175°, après bromuration à chaud et à la lumière, a donné des bromures solides et liquides : correspondant aux dérivés benzéniques à chaîne latérale de trois atomes de carbone.

Le dosage du brome fixé a été fait par les méthodes de Carius et Baubigny-Chavanne

Distillation fractionnée, colonne Widmer.

Quantité de liquide à distiller : 150 cm³.

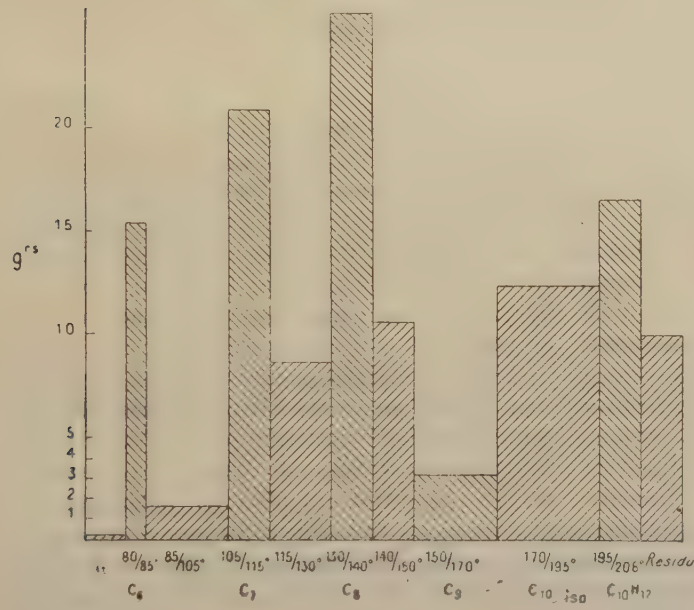
FRACTIONS.	Cm³.	GRAMMES.	I. R. $\frac{n^{20}}{D}$	$D^{t^\circ}_{4}$	INDICES DES HYDROCARBURES AROMATIQUES CORRESPONDANTS. P. E.	I. R. $\frac{D}{20^\circ}$	$D^{t^\circ}\frac{20}{4}$.
75-80°.....	0,1	"	"	"	.....	"	"
80-85°.....	17,5	15,32	1,5010	0,869	80,1° benzène.....	1,5015	0,8736
85-105°.....	1,7	1,66	"	"	.....	"	"
105-115°.....	24,2	21,06	1,5001	0,8599	110,8° toluène	1,4489	0,8633
115-130°.....	9,5	8,17	1,5019	0,851	135,5° éthylbenzène.	1,49594	0,8701
130-138°.....	30,6	25,686	1,5032	0,865	144,1° o.xylène.....	1,5032	0,8642
138-145°.....	11,7	9,705	1,5132	0,873	145° styrolène.....	1,54349	0,907
145-175°.....	3,6	3,42	1,5173	0,903	172° propénylbenzène	"	0,9141
175-195°.....	11,5	10,2	1,5394	0,931	186-187° buténylbenz.	1,5414	0,9065
195-206°.....	16,4	16,02	1,5473	0,965	204-206° tétraline...	1,5434	0,970
Résidu.....	9,1	10,44	"	1,128	218° naphtalène	"	1,168
Pertes.....	14,1	"	"	"	.....	"	"

Butényl benzène. — La fraction 175-195°, correspondant aux hydrocarbures en C^{10}, par bromuration, a donné un dibromure solide (longs cristaux).

L'I. R., la D-té et le dibromure laissent supposer la présence d'hydrocarbures $C^{10}H^{12}$, comme par exemple : le butényl benzène.

Le dosage du brome a été fait par la méthode de Baubigny-Chavanne.

Représentation graphique de la distillation fractionnée avec la colonne de Widmer.



LES MÉTHODES ANALYTIQUES EMPLOYÉES POUR LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES CONSTITUANTS.

Le benzène a été dosé quantitativement sous forme d'un complexe cristallin, bleuâtre : $Ni(CN)^2NH^3$ (C^6H^6) [1].

Le réactif est préparé comme suit : on mélange 5 grammes de

(1) D'après les indications de M. Boisselet (cours de l'analyse à l'Ecole Nat. sup. du Pétrole)

sulfate de nickel, dissous dans 20 cm^3 d'eau, avec 2,5 gr. de cyanure de potassium, dissous dans 10 cm^3 d'eau. On ajoute 20 cm^3 d'ammoniaque et laisse reposer une demi-heure sur glace, puis filtre sur coton-verre.

A la solution fraîchement préparée, on ajoute avant l'emploi goutte à goutte de l'acide acétique à 50 p. 100 jusqu'au trouble.

De ce réactif on prend 30 à 50 cm^3 pour une prise de 0 gr. 5, on agite 5 minutes, on recueille sur filtre (creuset Gooch par exemple). On lave à l'eau, alcool, éther et sèche sur l'acide sulfurique dans un dessiccateur.

On pèse et le poids est multiplié par le facteur 0,3793 (le poids moléculaire du complexe est de 205,8).

Les nitrations, bromurations ont été faites d'après les indications et méthodes de la chimie organique (1) (2).

La séparation et dosage de l'o.xylène avec l'éthylbenzène ont été faits par la méthode de Friedel-Crafts(3) basée sur la dissolution dans l'éther de pétrole (P. E. 80-90°) du produit bromé de l'éthylbenzène, tandis que le tétrabrome-o.xylène est insoluble.

Le liquide après filtration, évaporé et le résidu rebromé en présence de $AlBr^3$, donne du pentabrométhylbenzène nettement cristallisé (P. F. 141, 5°).

Le dosage du brome après bromuration des chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques a été fait par la méthode de Carius (4), ou d'après la méthode beaucoup plus facile, vu le grand nombre de déterminations à faire, de Baubigny-Chavanne (5).

Principe : par décomposition complète des substances organiques halogénées au moyen de l'acide sulfurique concentré additionné d'acide chromique. Le brome se dégage à l'état gazeux. Pour le doser, on le fait passer dans une solution de sulfite de sodium.

Le brome ainsi capturé est dosé pondéralement par précipitation au nitrate d'argent, ou aussi volumétriquement.

---

(1) Gattermann : *Praxis der organischen Chemie.*

(2) Weyl-Cornubert : *Méthodes de la Chimie organique.*

(3) Friedel-Crafts : Méthodes d'analyses applicables à des mélanges d'hydrocarbures de la érie aromatique. *Comptes-rendus* 101, 1220. (1885.)

(4) Voir Weyl-Cornubert : *loc. cit.*

(5) Baubigny-Chavanne : *Comptes-rendus* 136 1197 (1902) ou Weyl-Cornubert : *loc. cit.*, t. I, p. 59.

CHAPITRE III.

LE MÉCANISME DE LA DÉCOMPOSITION PYROGÉNÉE DE LA TÉTRALINE.

Nous avons ainsi terminé les expériences préliminaires ayant pour but de trouver les meilleures conditions de travail, ainsi qu'une mise au point de l'analyse qualitative et quantitative des produits résultants du craquage.

Nous pouvons donc aborder la question principale sur le *mécanisme chimique de la décomposition pyrogénée de la tétraline.*

Pour cela nous allons faire deux séries d'expériences :

1° A pression atmosphérique aux températures de 580°, 600°, 625°, 650°.

2° A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène aux mêmes températures.

Pour chaque expérience nous allons prendre une quantité plus grande de tétraline : *un litre.*

La matière entrant en réaction, les matières sortantes : toutes pesées le plus exactement possible.

Après distillation fractionnée dans la colonne Widmer, chaque fraction est analysée individuellement et on détermine sa pureté.

Les gaz seront analysés à leur tour.

Toutes ces analyses précises (dans la mesure du possible) seront faites dans le but de pouvoir dresser après chaque expérience un *bilan* total du craquage.

LES EXPÉRIENCES.

I. Expérience à 580° et à pression ordinaire :

P = 752 T° = 22°.

Quantité de tétraline employée.....	970 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	952 —
Quantité de gaz-air.....	12,36 litres
Quantité de gaz à 0° et 760 mm.....	11,00 —
Quantité de coke environ.....	5 grammes

Analyse du gaz :

COMPOSITION.	P. 100.	EN LITRES.	EN MOLS.
$CH^2 = CH^2$.....	4,1	0,451	0,02
CH^4.....	39,0	4,290	0,19
H^2.....	56,2	6,200	0,27

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{16} 20°/4°.
1re goutte à 78°.				
78-95°.....	C^6	1,73	1,5011	0,870
95-115°.....	C^7	0,83	1,5000	0,869
115-145°.....	C^8	6,59	1,5107	0,865
145-175°.....	C^9	2,94	1,5152	0,901
175-195°.....	C^{10} iso	5,90	1,5420	0,903
195-209°.....	$C^{10}H^{12}$	906,00	1,5437	0,971
Résidu.....	$C^{10}H^8$	17,40	//	//
Pertes.....	//	10,61	//	//

Analyse des Fractions.

C^6. Dosage du benzène :

	Prises en grammes.	Poids du précipité × facteur.	C^6H^6 trouvé.
1.	0,531	1,321 × 0,3793	0,501 gr.
2.	0,512	1,248 × 0,3793	0,492 –

P. 100 par rapport à la fraction : 95.

C⁷. Dosage du toluène :

	Prise.	Poids trouvé × facteur.	Toluène trouvé.
1.	0,47	0,805 × 0,5	0,402

P. 100 par rapport à la fraction : 85,6.

C⁸. Dosage de l'o.xylène :

	Prise.	Poids trouvé × facteur.	O.xylène.
1.	5,06	5,327 × 0,2516	1,34

P. 100 par rapport à la fraction : 26,5.

Dosage de l'éthylbenzène :

			Éthylbenzène.
1.	5,06	14,16 × 0,212	3,01

P. 100 par rapport à la fraction : 60,0.

C⁹ :

	Prise après bromuration.		Prise H.	AgBr.	Br.
1.	0,53	1,03	0,21	0,2585	0,110
2.	0,74	1,30	0,20	0,2138	0,091

Si on suppose la formation du dibromure, on a :

1. 0,486 grammes d'hydrocarbures, en p. 100 : 91,74.
2. 0,589 — — 79,69.

Les $C^9H^{10}Br^2$ et $C^9H^8Br^2$ sont partiellement solides et liquides.

Comme il y avait à côté des cristaux aussi du liquide, il faut supposer la présence des deux hydrocarbures C^9H^{10} et C^9H^{12}.

C¹⁰ :

	Prise.	Bromures.	Prise H.	AgBr.	Br.	H. carb. corr.	P. 100.
1.	1,20	2,07	0,260	0,284	0,12	1,017	84,77
2.	0,80	1,81	0,198	0,188	0,08	0,59	73,75

L'I. R., la D-té et les composés bromés (longs cristaux) font supposer l'hydrocarbure en $C^{10}H^{12}$.

Bilan à 580°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS. CARB. Mol tétraline transformée.	MOL CARB. Mol tétraline craquée.
Tétraline	970,00	7,343	Tétraline.....	906,10	6,858	0,485	0,118
			Benzene.....	1,73	0,022	0,046	0,186
			Toluène	0,83	0,009	0,018	0,076
			O.xylène..... Éthylbenzène.. Vinylbenzène..	6,56	0,062	0,128	0,525
			C^9	2,94	0,025	0,051	0,212
			C^{10} iso.....	5,90	0,045	0,092	0,380
			Naphtalène ...	17,40	0,136	0,280	"
			H^2	0,54	0,277	"	"
			CH^4	3,05	0,192	"	"
			$CH^2 = CH^2$ ...	0,56	0,020	"	"
			C.....	5,00	0,417	"	"
Somme	970,00	7,343	.....	950,61			

Pertes et erreurs : 970,00 − 950,61 = 19,39 grammes.

Calcul pour la composition du gaz en partant des fractions :

1. 1 mol. tétraline = 1 mol. C^6H^6 + 1 mol C^2H^4 + 1/2 mol.CH^4 + 1 1/2 mol.C.
2. — = 1 mol. C^7H^8 + 1 mol. CH^4 + 2 mol. C.
3. — = 1 mol. C^8H^{10} + 1/2 mol.CH^4 + 1 1/2 mol.C
4. — = 1 mol. C^9H^{10} + 1/2 mol.CH^4 + 1/2 mol. C.
5. — = 1 mol. $C^{10}H^{12}$.
6. — = 1 mol. $C^{10}H^8$ + 2 mols H^2.
7. — = 3 mols CH^4 + 7 mols C.

	Mols de tétraline craquée.	H. carb. liq.	$CH^2=CH^2$.	CH^4.	C.	H^2.
1.	0,022	0,022	0,022	0,011	0,033	//
2.	0,009	0,009	//	0,009	0,018	//
3.	0,062	0,062	//	0,031	0,093	//
4.	0,025	0,025	//	0,013	0,013	//
5.	0,045	0,045	//	//	//	//
6.	0,136	0,136	//	//	//	0,272
Somme..	0,299	0,299	0,022	0,064	0,157	0,272

Comparaison entre les résultats calculés et trouvés :

Pour le gaz et le coke :

	ÉTHYLÈNE.		MÉTHANE.		HYDROGÈNE.		C.	
	litres.	mols.	litres.	mols.	litres.	mols.	grs.	mols.
Calculés...	0,490	0,022	1,434	0,064	6,090	0,272	1,78	0,157
Trouvés...	0,450	0,020	4,290	0,192	6,200	0,273	5,00	0,420
MANQUE.	0,040	0,002	//	//	//	//	//	//
DE TROP.	//	//	2,856	0,128	0,110	0,001	3,22	0,263

II. Expérience à 600° et à pression ordinaire :

P = 761 T° = 22°.

Quantité de tétraline employée.....	967,9 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	946,5 —
Quantité de gaz-air.....	16,5 litres
Quantité de gaz à 0° et 760 mm	14,8 —
Quantité de coke environ.....	6 grammes

Analyse du gaz :

COMPOSITION.	P. 100.	EN LITRES.	EN MOLS.
$CH^2 = CH^2$	3,9	0,577	0.026
CH^4.....	29,5	4,390	0,196
H^2.....	66,6	9,860	0,440

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{to} 20°/4°.
1re goutte à 76°.				
76-95°.....	C^6	2,10	1,5040	0,870
95-115°.....	C^7	0,88	1,4998	0,870
115-145°.....	C^8	6,89	1,5132	0,861
145-175°.....	C^9	4,36	1,5132	0,902
175-195°.....	C^{10} iso	16,50	1,5402	0,910
195-209°.....	$C^{10}H^{12}$	880,90	1,5460	0,972
Résidu.....	$C^{10}H^8$	28,46	//	//
Pertes.....	//	6,41	//	//

Analyse des fractions.

C⁶. Dosage du benzène :

	Prise.	Benzène.
1.	0,61	1,67 × 0,3793 = 0,633 grammes
2.	1,01	1,91 × 0,3793 = 0,724 —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 101.
— — 2. 71.

C⁷. Dosage du toluène :

	Prise.	Toluène.
1.	0,56	1,035 × 0,5 = 0,517 grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 92.

C⁸. Dosage de l'o.xylène.

	Prise.	O.xylène.
1.	6,10	5,330 × 0,2516 = 1,341 grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 22.

Dosage de l'éthylbenzène :

		Éthylbenzène.
1.	6,10	19,260 × 0,212 = 4,083 grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 66,9.

C⁹ :

	Prise.	H. carb. bromé.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. carb. corr.
1.	1,20	2,10	0,261	0,329	0,140	1,128

P. 100 par rapport à la fraction : 93,95.

C¹⁰ :

	Prise.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. carb. corr.
1.	3.01	0,25	0,1904	0,081	1,78

P. 100 par rapport à la fraction : 59,13.

Bilan à 600°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	967,90	7,324	Tétraline.....	880,90	6,668	0,656	0,138
			Benzène.....	2,10	0,027	0,041	0,195
			Toluène.....	0,88	0,010	0,015	0,069
			O.xylène..... / Éthylbenzène . / Vinylbenzène..	6,89	0,065	0,010	0,469
			C^9.....	4,39	0,037	0,056	0,267
			C^{10} iso.....	16,50	0,125	0,190	0,720
			Naphtalène...	28,46	0,222	0,339	"
			H^2.....	0,89	0,437	"	"
			CH^4.....	3,14	0,196	"	"
			CH^2 CH^2...	0,72	0,026	"	"
			C.....	6,00	0,500	"	"
Sommes....	967,90	7,324	.....	950,87			

Pertes et erreurs : 967,90 − 950,87 = 17,03 grammes.

Calcul pour la composition du gaz en partant des fractions :

1. 1 mol. tétraline = 1 mol. C^6H^6 + 1 mol. C^2H^4 + 1/2 mol. CH^4 + 1 1/2 mol. C.
2. — = 1 mol. C^7H^8 + + 1 mol. CH^4 + 2 mol. C.
3. — = 1 mol. C^8H^{10} + + 1/2 mol. CH^4 + 11/2 mol. C.
4. — = 1 mol. C^9H^{10} + + 1/2 mol. CH^4 + 1/2 mol. C.
5. — = 1 mol. $C^{10}H^{12}$.
6. — = 1 mol. $C^{10}H^8$ + 2 mols H^2.
7. — = 3 mols CH^4 + 7 mols C.

	Mols de tétraline craquée.	H. carb. liq.	CH^2=CH^2.	CH^4.	C.	H^2.
1.	0,027	0,027	0,027	0,013	0,040	//
2.	0,010	0,010	//	0,010	0,020	//
3.	0,065	0,065	//	0,033	0,098	//
4.	0,037	0,037	//	0,018	0,018	//
5.	0,125	0,125	//	//	//	//
6.	0,222	0,222	//	//	//	0,444
Somme..	0,486	0,486	0,027	0,074	0,176	0,444

Comparaison entre les résultats calculés et trouvés :

Pour le gaz et le coke :

	ÉTHYLÈNE.		MÉTHANE.		HYDROGÈNE.		C.	
	litres.	mols.	litres.	mols.	litres.	mols.	grs.	mols.
Calculés...	0,609	0,027	1,658	0,074	9,950	0,444	2,11	0,176
Trouvés...	0,577	0,026	4,390	0,196	9,810	0,440	6,00	0,500
MANQUE .	0,032	0,001	//	//	0,090	0,004	//	//
DE TROP .	//	//	2,732	0,122	//	//	3,89	0,324

III. Expérience à 625° et à pression ordinaire :

P = 767 T° = 20°.

Quantité de tétraline employée.....	968,1 grammes
Quantité du liquide récupéré	921,5 —
Quantité de gaz-air récupéré.....	104,0 litres
Quantité de gaz à 0° et 760 mm.....	95,234 —
Quantité de coke environ.....	16 grammes

Analyse du gaz :

COMPOSITION.	P. 100.	EN LITRES.	EN MOLS.
$CH^2 = CH^2$.....	2,0	1,905	0,085
CH^4.....	13,3	12,640	0,567
H^2.....	84,7	80,689	3,601

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{te} 20°/4°.
1re goutte à 74°.				
74-95°.....	C^8	6,50	1,5019	0,870
95-115°.....	C^7	3,59	1,4996	0,871
115-145°.....	C^8	32,25	1,5092	0,859
145-175°.....	C^9	6,53	1,5140	0,899
175-195°.....	C^{10} iso	18,51	1,5432	0,915
195-209°.....	$C^{10}H^{12}$	612,40	1,5472	0,965
Résidu.....	$C^{10}H^8$	233,70	//	//
Pertes.....	//	8,02	//	//

Analyse des fractions.

C^6. Dosage du benzène :

	Prise.	Benzène.
1.	0,53	1,52 × 0,3793 = 0,576 grammes
2.	0,57	1,43 × 0,3793 = 0,542 —

P. 100 par rapport à la fraction : 95.

C^7. Dosage du toluène :

	Prise.	Toluène.
1.	1,21	2,09 × 0,5 = 1,045 grammes
2.	1,50	2,36 × 0.5 = 1,180 —

P. 100 par rapport à la fraction : 85.

C^8. Dosage de l'o.xylène :

	Prise.	O.xylène.
1.	5,30	3,578 × 0,2516 = 0,900 grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 17.

Dosage de l'éthylbenzène :

		Éthylbenzène.
1.	5,30	18,97 × 0,212 = 4,02 grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 76.

C^9 :

	Prise I.	Prise II.	AgBr	Br.	H. carb. corr.
1.	2,10	0,231	0,282	0,12	1,911
2.	1,50	0,203	0,285	0,11	1,423

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 90,98.
— — 2. 94,88.

C^{10} :

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. carb. corres.
1.	2,52	0,2554	0,2561	0,109	1,955
2.	3,42	0,2627	0.3078	0,131	2,750

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 77,91.
2. 91,04.

Bilan à 625°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. — Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. — Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	968,10	7,329	Tétraline	612,40	4,636	2,693	0,482
			Benzène.....	6.50	0,083	0.031	0,173
			Toluène	3,59	0,039	0,015	0,081
			O.xylène..... / Éthylbenzène . / Vinylbenzène..	32,25	0,304	0,113	0,631
			C^9	6,53	0,055	0,0205	0,115
			C^{10} iso.....	18,51	0,140	0,052	0,290
			Naphtalène...	233,70	1,825	0.677	"
			H^2	7.27	3,616	"	"
			CH^4	9.10	0,567	"	"
			$CH^2=CH^2$ ...	2,38	0,085	"	"
			C.	16.00	1,333	"	"
Sommes....	968,10	7,329	.....	948.23			

Pertes et erreurs : 968,10 − 948,23 = 19,87 grammes.

Calcul pour la composition du gaz en partant des fractions :

1. 1 mol. tétraline = 1 mol. C^6H^6 + 1 mol. C^2H^4 + 1/2 mol. CH^4 + 11/2 mol. C.
2. » — = 1 mol. C^7H^8 + + 1 mol, CH^4 + 2 mols C.
3. — = 1 mol. C^8H^{10} + + 1/2 mol. CH^4 + 11/2 mol. C.
4. — = 1 mol. C^9H^{12} + + 1/2 mol. CH^4 + 1/2 mol. C.
5. — = 1 mol. $C^{10}H^{12}$.
6. — = 1 mol. $C^{10}H^8$ + 2 mols H^2.
7. — = 3 mols CH^4 + 7 mols C.

	Mols de tétraline craquée.	H. carb. liq.	$CH^2=CH^2$.	CH^4.	C.	H^2.
1.	0,083	0,083	0,083	0,042	0,125	//
2.	0;039	0,039	//	0,039	0,078	//
3.	0,304	0,304	//	0,152	0,456	//
4.	0,055	0,055	//	0,028	0,028	//
5.	0,140	0,140	//	//	//	//
6.	1,825	1,825	//	//	//	3,650
Somme ..	2,446	2,446	0,083	0,261	0;687	3,650

Comparaison entre les résultats calculés et trouvés :

Pour le gaz et le coke :

	ÉTHYLÈNE.		MÉTHANE.		HYDROGÈNE.		C.	
	litres.	mols.	litres.	mols.	litres.	mols.	grs.	mols.
Calculés...	1,860	0,083	5,849	0,261	81,796	3,650	8.24	0 687
Trouvés...	1,905	0,085	12,666	0,567	80,689	3,601	16,00	1,333
MANQUE.	//	//	//	//	1,107	0,049	//	//
DE TROP.	0,045	0,002	6,817	0,306	//	//	7,76	0,646

IV. Expérience à 650° et à pression ordinaire :

P = 751 T° = 20°.

Quantité de tétraline employée.....	968,6 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	810,0 —
Quantité de gaz-air récupéré.....	347,7 litres
Quantité de gaz à 0° et 760 mm....	311,6 —
Quantité de coke environ.....	70,0 grammes

Analyse du gaz :

COMPOSITION.	P. 100.	EN LITRES.	EN MOLS.
$CH^2 = CH^2$.....	0,96	2,991	0,133
CH^4	21,27	66,270	2,957
H^2.....	75,50	235,258	10,500
Ethyl. sup.....	2,60	8,102	0,363

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^te 20°/4°.
1re goutte à 74°.				
74-95°.....	C^6	9,00	1,5024	0,869
95-115°.....	C^7	8,47	1,5001	0,864
115-145°.....	C^8	29,44	1,5093	0,872
145-175°.....	C^9	7,60	1,5135	0,902
175-195°.....	C^{10} iso	21,00	1,5363	0,910
195-200°.....	$C^{10}H^{12}$	35,05	1,5452	0,972
Résidu.....	$C^{10}H^8$	691,00	//	//
Pertes.....	//	8,44	//	//

Analyse des Fractions.

C^6. Dosage du benzène :

	PRISE.	BENZÈNE.
1.	0,72	$1,81 \times 0,3793 = 0,6865$ grammes
		P. 100 par rapport à la fraction : 96,

C^7. Dosage du toluène :

	PRISE.	TOLUÈNE.
1.	1.91	$3,571 \times 0,5 = 1,7855$ grammes
2.	1,515	$2,980 \times 0,5 = 1,4900$ —
		P. cent par rapport à la fraction : 95.

C^8. Dosage de l'o.xylène et de l'éthylbenzène :

	PRISE.	O.XYLÈNE.
1.	5,72	$2,73 \times 0,2516 = 0,6867$ grammes
		P. 100 par rapport à la fraction : 12,01.

	PRISE.	ÉTHYLBENZÈNE.
1.	5,72	$21,87 \times 0,212 = 4,634$ grammes
		P, 100 par rapport à la fraction : 81,02.

C^9 :

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.	p. 100 p. rap. fraction.
1.	1,30	0,23	0,5626	0,121	1,1800	91,37
2.	0,95	0,25	0,3031	0,129	0,8585	90,37

C^{10} :

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.	p. 100 p. rap. fraction.
1.	1,92	0,19	0,1849	0,0787	1,452	75,62
2.	1,81	0,21	0,1897	0,0807	1,270	70,20

Bilan à 650°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. — Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. — Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	968,60	7,332	Tétraline.....	35,05	0,265	7,067	0,549
			Benzène.....	9,00	0,115	0,016	0,210
			Toluène	8,47	0,092	0,013	0,168
			Oxylène.....				
			Éthylbenzène .	29,44	0,278	0,039	0,506
			Vinylbenzène .				
			C^9	7,60	0,064	0,009	0,117
			C^{10} iso.....	21,00	0,159	0,023	0,290
			Naphtalène ...	691,00	5,392	0,768	"
			H^2.....	21,13	10,500	"	"
			CH^4.....	47,45	2,957	"	"
			$CH^2 = CH^2$ ...	3,73	0,133	"	"
			Éthyléniques..	15,18	0,363	"	"
			C.....	70,00	5,833	"	"
Sommes....	968,60	7,332	.....	959,05			

Pertes et erreurs : 968,60 − 959,05 = 9,52 grammes.

Calcul pour la composition du gaz en partant des fractions :

1. 1 mol. tétraline = 1 mol. C^6H^6 + 1 mol. C^2H^4 + 1/2 mol. CH^4 + 11/2 mol. C.
2. — = 1 mol. C^7H^8 + + 1 mol. CH^4 + 2 mol. C.
3. — = 1 mol. C^8C^{10} + + 1/2 mol. CH^4 + 11/2 mol. C.
4. — = 1 mol. C^9H^{10} + + 1/2 mol. CH^4 + 1/2 mol. C.
5. — = 1 mol. $C^{10}H^{12}$.
6. — = 1 mol. $C^{10}H^8$ + 2 mols H^2.
7. — = 3 mol. CH^4 + 7 mol. C.

	Mols de trétaline craquée.	H. carb. liq.	$CH^2=CH^2$.	CH^4.	C.	H^2.
1.	0,115	0,115	0,115	0,058	0,173	//
2.	0,092	0,092	//	0,092	0,184	//
3.	0,278	0,278	//	0,139	0,417	//
4.	0,064	0,064	//	0,032	0,032	//
5.	0,159	0,159	//	//	//	//
6.	5,392	5,392	//	//	//	10,784
Somme..	6,100	6,100	0,115	0,321	0,806	10,784

Comparaison entre les résultats calculés et trouvés :

Pour le gaz et le coke :

	ÉTHYLÈNE.		MÉTHANE.		HYDROGÈNE.		C.	
	litres.	mols.	litres.	mols.	litres.	mols.	grs.	mols.
Calculés...	2,577	0,115	7,194	0,321	241,669	10,784	9,672	0,806
Trouvés...	2,991	0,133	66,270	2,957	235,258	10,500	70,000	5,833
MANQUE.	//	//	//	//	6,411	0,284	//	//
DE TROP.	0,414	0,018	59,076	2,636	//	//	60,328	5,027

V. Expérience à 580° et 30 kilogr/cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée..... 968,7 grammes
Quantité du liquide récupéré..... 939,3 —
Quantité de coke..... néant

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	$D^{t°}_{20°/4°}$.
1re goutte à 71°.				
71-95°.....	C^6	3,18	1,5035	0,869
95-115°.....	C^7	3,32	1,4996	0,862
115-145°.....	C^8	51,18	1,5045	0,865
145°175°.....	C^9	7,73	1,5118	0,902
175-195°.....	C^{10} iso	14,81	1,5361	0,907
195-209°.....	$C^{10}H^{12}$	809,10	1.5497	0,957
Résidu.....	$C^{10}H^8$	41,85	//	//
Pertes.....	//	8,13	//	//

ANALYSE DES FRACTIONS.

C^6. Dosage du benzène :

	PRISE.	BENZÈNE.
1.	0,83	$2,10 \times 0,3793 = 0,796$ grammes
2.	0,65	$1,19 \times 0,3793 = 0,451$ —

P, 100 par rapport à la fraction : 1,96.
2,70.

C⁷. Dosage du toluène :

	PRISE.	TOLUÈNE.
1.	0,65	$1,10 \times 0,5 = 0,55$ grammes
2.	0,93	$1,71 \times 0,5 = 0,8505$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1,84,6.
2,91,0.

C⁸. Dosage de l'o.xylène :

	PRISE.	O.XYLÈNE.
1.	5,10	$14,11 \times 0,2516 = 3,468$ grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 68.

Dosage de l'éthylbenzène :

	PRISE.	ÉTHYLBENZÈNE.
1.	5,10	$6,277 \times 0,212 = 1,33$ grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 26.

C⁹ :

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.	p. 100 p. rap. fraction.
1.	3,01	0,19	0,235	0,10	2,775	92,18
2.	2,23	0,223	0,263	0,1128	1,975	88,57

C¹⁰ :

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.	p. 100 p. rap. fraction.
1.	1,50	0,231	0,211	0,0898	1,065	71,0
2.	3,20	0,2521	0,2644	0,1125	2,608	81,5

Bilan à 580°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	968,77	7,334	Tétraline.....	809,10	6,125	1,209	0,624
			Benzène.....	3,18	0,041	0,034	0,065
			Toluène.....	3,32	0,036	0,030	0,058
			O.xylène..... Éthylbenzène . Vinylbenzène..	51,18	0,482	0,399	0,773
			C^9	7,73	0,0651	0,054	0,105
			C^{10} iso.....	14,81	0,112	0,093	0,179
			$C^{10}H^8$.....	41,85	0,327	0,270	"
Sommes....	968,77	7,334	.....	931,16			

Tétraline craquée entièrement + gaz + pertes + erreurs : $968,77 - 931,16 = 37,61$ gr.

VI. Expérience à 600° et 30 kgs/cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée.....	971 gr. 87
Quantité du liquide récupéré.....	935 gr. 50
Quantité de coke.....	Néant

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^te 20°/4°.
1re goutte à 72°..		8,40		
72–95°.....	C^6	12,94	1,5044	0,871
95–115°.....	C^7	57,27	1,5001	0,865
115–145°.....	C^8	9,51	1,5070	0,867
145–175°.....	C^9	15,96	1,5197	0,905
175–195°.....	C^{10} iso	771,90	1,5390	0,921
195–209°.....	$C^{10}H^{12}$	50,90	1,5475	0,9761
Résidu.....	$C^{10}H^8$	8,62	//	//
Pertes.....	//	//	//	//

Analyse des Fractions.

C^6. Dosage du benzène :

	Prise.	Benzène.
1.	0,75	$1,91 \times 0,3793 = 0,724$ grammes
2.	0,71	$1,73 \times 0,3793 = 0,650$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 96,0.
2. 91,0.

C^7. Dosage du toluène :

	Prise.	Toluène.
1.	2,10	$3,51 \times 0,5 = 1,755$ grammes
2.	1,50	$2,10 \times 0,5 = 1,05$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 83,5.
2. 70,0.

C^8. Dosage de l'o.xylène :

	Prise.	O.xylène.
1.	16,30	$15,53 \times 0,2516 = 3,906$ grammes
2.	5,90	$13,841 \times 0,2516 = 3,481$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 62,0.
2. 59,0.

Dosage de l'éthylbenzène :

	Prise.	Ethylbenzène.
1.	6,30	$9{,}221 \times 0{,}212 = 1{,}954$ grammes

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 31,01.

C^9.

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.
1.	2,50	0,20	0,2373	0,101	2,21

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 88,43.

C^{10}.

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.
1.	2,10	0,31	0,2601	0,1107	1,369
2.	3,30	0,28	0,2632	0,1078	2,32

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 65,2.
2. 70,3.

Bilan à 600°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	971,87	7,357	Tétraline.....	771,90	5,843	1,514	0,869
			Benzène.....	8,40	0,108	0,071	0,124
			Toluène	12,94	0,141	0,093	0,162
			O.xylène .... / Éthylbenzène . / Vinylbenzène .	57,27	0,540	0,357	0,621
			C^9	9,51	0,080	0,053	0,093
			C^{10} iso.....	15,96	0,121	0,080	0,136
			$C^{10}H^8$	50,90	0,397	0,262	"
Sommes....	971,87	7,357	.....	926,88	7,221		

Tétraline craquée entièrement + gaz + pertes + erreurs : 971,87 − 926,88 = 44,99 gr.

VII. Expérience à 625° et 30 kgs/cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée.....	970 gr. 8
Quantité du liquide récupéré.....	863 gr. 45
Quantité de coke	Néant.

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{16} 20°/4.
1re goutte à 71°..				
71–95°.....	C^6	17,83	1,5023	0,870
95–115°.....	C^7	21,93	1,4996	0,869
115–145°.....	C^8	64,34	1,5025	0,863
145–175°.....	C^9	10,47	1,5197	0,899
175–195°.....	C^{10} iso	33,35	1,5347	0,915
195–209°.....	$C^{10}H^{12}$	334,00	1,5487	0,974
Résidu.....	$C^{10}H^8$	373,50	//	//
Pertes.....	//	8,03	//	//

Analyse des Fractions.

C^6. Dosage du benzène :

	Prise.	Benzène.
1.	0,53	$1,723 \times 0,3793 = 0,50$ grammes
2.	0,52	$1,200 \times 0,3793 = 0,455$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 94,3.
2. 87,5.

C^7. Dosage du toluène :

	Prise.	Toluène.
1.	1,75	$3,391 \times 0,5 = 1,6955$ grammes
2.	2,30	$4,230 \times 0,5 = 2,1150$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 97,0.
2. 92,0.

C^8. Dosage de l'o.xylène :

	Prise.	O.xylène.
1.	5,80	$12,71 \times 0,2516 = 3,197$ grammes
2°	6,21	$14,32 \times 0,2516 = 3,602$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 55,11.
2. 58,00.

Dosage de l'éthylbenzène :

	Prise.	Ethylbenzène.
1.	5,80	$9,882 \times 0,212 = 2,094$ grammes
2.	6,21	$11,230 \times 0,212 = 2,378$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 36,1.
2. 38.3.

C^9.

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.
1.	2,51	0,181	0,1903	0,081	1,967
2.	1,83	0,210	0,242	0,103	1,572

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 78,36.
2. 85,89.

C^{10}.

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.
1.	3,10	0,271	0,280	0,1192	2,489

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 81,28.

Bilan à 625°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	970,80	7,349	Tétraline.....	334,00	2,529	4,820	1,162
			Benzène.....	17,83	0,229	0,047	0,197
			Toluène	21,93	0,238	0,050	0,205
			O.xylène..... / Éthylbenzène . / Vinylbenzène .	64,34	0,606	0,126	0,523
			C^9	10,47	0,089	0,018	0,076
			C^{10}	33,35	0,2525	0,052	"
			$C^{10}H^8$.....	373,5	2,915	0,605	"
Sommes....	970,80	7,349	.....	855,42	6,813		

Tétraline craquée entièrement + gaz + pertes + erreurs : 970,80 — 855,42 = 115,38 gr.

VIII. Expérience à 650° et 30 kg./cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de tétraline employée..... 967 gr. 5
Quantité du liquide récupéré..... 802 grammes
Quantité de coke..... Néant

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20° D.	D^{16} 20°/4.
1re goutte à 75°..				
75–95°.....	C^6	46,50	1,5061	0,867
95–115°.....	C^7	31,26	1,5028	0,867
115–145°.....	C^8	45,19	1,5029	0,892
145–175°.....	C^9	10,82	1,5187	0,901
175–195°.....	C^{10} iso	29,45	1,5332	0,915
195–209°.....	$C^{10}H^{12}$	96,50	1,5475	0,973
Résidu.....	$C^{10}H^8$	535,00	//	//
Pertes.....	//	7,28	//	//

Analyse des Fractions.

C^6. Dosage du benzène :

	Prise.	Benzène.
1.	0,63	1,62 × 0,3793 = 0,614 grammes
2.	0,83	1,72 × 0,3793 = 0,650 —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 97,0.
2. 80,0.

C^7. Dosage du toluène :

	Prise.	Toluène.
1.	2,31	4,17 × 0,5 = 2,085 grammes
2.	1,95	4,10 × 0,5 = 2,050 —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 90,0.
2. 105,0.

C^8. Dosage de l'o.xylène :

	Prise.	O.xylène.
1.	5,91	10,87 × 0,2516 = 2,671 grammes
2.	5,10	8,311 × 0,2516 = 2,091 —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 45,19.
2. 41,00.

Dosage de l'éthylbenzène :

	Prise.	Éthylbenzène.
1.	5,91	$13,75 \times 0,212 = 2,914$ grammes.
2.	5,10	$13,02 \times 0,212 = 2,759$ —

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 49,3.
2. 54,1:

C^9.

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. Carb. corr.
1.	2,35	0,25	0,282	0,12	1,976
2.	3,01	0,215	0,2608	0,111	2,721

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 84,07.
2. 90,41.

C^{10}.

	Prise I.	Prise II.	AgBr.	Br.	H. carb. corr.
1.	2,51	0,234	0,1777	0,0756	1,481
2.	1,95	0,22	0,1816	0,0773	1,251

P. 100 par rapport à la fraction : 1. 59,1.
2. 64,14.

Bilan à 650°.

QUANTITÉ ENTRANTE.			QUANTITÉS SORTANTES.				
NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	NOMS.	GRAMMES.	MOLS.	MOLS CARB. Mol. tétraline transformée.	MOLS CARB. Mol. tétraline craquée.
Tétraline.....	967,50	7,324	Tétraline.....	96,50	0,731	6,593	0,4534
			Benzène.....	46,50	0,596	0,090	0,410
			Toluène.....	31,26	0,340	0,052	0,234
			O.xylène..... Éthylbenzène . Vinylbenzène .	45,19	0,426	0,065	0,293
			C^9	10,82	0,092	0,014	0,063
			C^{10} iso.....	29,45	0,223	0,034	0,154
			$C^{10}H^8$	535,00	4,174	0,633	"
Sommes....	967,50	7,324	.....	794,52	6,582		

Tétraline craquée entièrement + gaz + pertes + erreurs : 967,50 − 794,52 = 172,98 gr.

CONSIDÉRATIONS SUR LE MÉCANISME DU CRAQUAGE DE LA TÉTRALINE.

I. — DISCUSSION DES BILANS.

a. Les erreurs.

Nous avons consigné dans la première colonne des bilans les résultats des analyses, exprimés en grammes, pour chaque substance déterminée, afin de nous rendre compte de l'exactitude des résultats obtenus. Nous constatons que la somme des produits déterminés est toujours inférieure à la quantité de tétraline mise en œuvre.

Expériences à pression ordinaire

DÉSIGNATION.	580°.	600°.	625°.	650°.
Tétraline mise en œuvre.....	970,00	967,70	968,10	968,60
Somme des produits recueillis...	950,61	950,87	948,23	959,05
Différence en grammes	19,39	16,83	19,87	9,55
Différence en p. 100	2,00	1,76	2,05	0,98

Les pertes à 580°, 600° et 625° sont pratiquement les mêmes; elles sont approximativement de 2 p. 100. La perte à 650° n'est que de 1 p. 100.

L'explication de ces pertes est facile à donner. Notre façon de travailler comporte deux sources d'erreurs que nous ne pouvons éviter.

La première est la suivante : nous introduisons la tétraline dans le réservoir d'où nous la laissons s'écouler à travers notre appareil. Les produits liquides qui se sont rassemblés dans un réservoir à la sortie, sont évacués dans un récipient, dans lequel

ils sont pesés. Il y a donc les pertes dues à l'adhésion du liquide aux parois de l'appareil.

La distillation des produits liquides étant une des opérations principales, il ne nous était pas possible d'éviter ces pertes par lavage avec un solvant approprié. Nous avons estimé que les perturbations apportées à la distillation par l'introduction d'un liquide étranger causerait des ennuis bien plus considérables.

La perte par adhésion est de 4 cm^3 pour 100 cm^3 de tétraline, que l'on a laissée écouler à travers l'appareil de craquage. Pour un litre de tétraline elle est proportionnellement plus faible et ne doit pas dépasser 0,8 p. 100.

La deuxième cause d'erreur est due au carbone. L'évacuation quantitative d'un produit solide n'est pas possible. Dans le cas du carbone elle devient particulièrement difficile : le carbone se dépose d'abord sous l'émail (on a pris un tube émaillé) entre l'émail et le fer, à tel point qu'il finissait toujours par faire éclater l'émail. Que le carbone est une des causes principales des erreurs constatées, cela ressort nettement de la comparaison des erreurs constatées aux différentes températures et des quantités de carbone formé.

	580°	600°	625°	650°
Erreurs en p. 100.....	2,00	1,76	2,05	0,98
Carbone trouvé en grammes	5,00	6,00	16,00	70,00

Il y a à 650° une augmentation très importante de la quantité de carbone, il est évident dans ces conditions que les pertes relatives sur le carbone doivent être plus faibles à 650° qu'aux autres températures, c'est ce que l'on constate effectivement.

Pour résumer, nous croyons que les pertes constatées se rapportent moins aux produits de craquage liquide, ce qui est important parce qu'ils sont toujours en proportions relativement faibles, mais :

1° A la tétraline introduite réellement;

2° Aux produits contenus en quantité principale dans le liquide évacué, soit de la tétraline ou aux températures élevées aussi à la naphtaline.

Ces deux pertes sont dues à l'adhésion. Enfin il y a :

3° Une perte en carbone.

b. Calcul en mols.

Pour pouvoir discuter le sens chimique des chiffres obtenus, nous avons alors traduit le tout en mols. L'avantage de ce mode de représentation peut être illustré par deux exemples :

Expériences à pression atmosphérique :

	580°	600°	625°	650°
Mols de benzène.....	0,022	0,027	0,083	0,115
Mols d'éthylène.....	0,020	0,026	0,085	0,133

La concordance entre les quantités moléculaires de benzène et d'éthylène, recueillies à 580°, 600° et 625°, est remarquable. Elle est moins bonne à 650°; mais cette divergence devient explicable par le fait qu'à 650° l'on constate dans les gaz la présence d'éthyléniques supérieurs : 0,363 mols, dont on ne retrouve aucune trace aux températures inférieures.

Nous croyons donc pouvoir affirmer qu'il y a production d'un mol d'éthylène pour un mol de benzène et qu'aux températures élevées apparaît une réaction nouvelle, qui donne naissance à des quantités d'éthylène supplémentaires, en même temps qu'à des éthyléniques supérieurs.

Le deuxième exemple se rapporte aux quantités respectives de naphtaline et d'hydrogène :

	580°	600°	625°	650°
Naphtaline en mols..	0,136	0,222	1,823	5,392
Hydrogène en mols..	0,277	0,437	3,616	10,500
2 x mols naphtaline.	0,272	0,444	3,646	10,784

On voit immédiatement qu'il y a deux mols d'hydrogène pour un mol de naphtaline.

L'hydrogène trouvé dans les gaz provient donc uniquement de la déshydrogénation de la tétraline d'après l'équation :

$$C^{10}H^{12} = C^{10}H^{8} + 2H^{2}.$$

Ces deux constatations sur la concordance de l'éthylène et du benzène, d'une part, de la naphtaline et de l'hydrogène, d'autre part, simplifient singulièrement l'interprétation des bilans. Nous savons maintenant en effet que toutes les autres réactions de craquage doivent se ramener à la formation d'aromatiques, à côté

de carbone et de méthane, qui sont, outre l'éthylène déjà mentionné, les seuls produits de la décomposition.

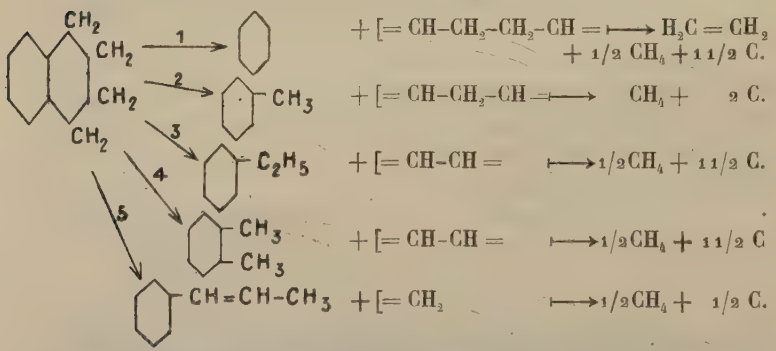
L'établissement des équations de craquage est donc particulièrement facile.

c. Les équations de craquage.

Pour établir les équations de craquage nous admettrons provisoirement qu'une molécule de tétraline se craque en donnant une molécule de benzène, respectivement une molécule de toluène ou d'éthylbenzène et o.xylène etc., et que les débris de la molécule de tétraline se décomposent en carbone et en méthane.

Dans le cas particulier du benzène elle donne en outre une molécule d'éthylène.

Nous avons alors les schémas suivants :



Ces schémas nous permettent de mettre en relation les quantités de produits de craquage liquides, solides et gazeux.

Les quantités de méthane et de carbone, que nous devions trouver, se laissent en effet calculer.

Expériences à pression ordinaire :

A 580°		CH^4.	C.	C^2H^4.
Benzène	0,022	0,011	0,033	0,022
Toluène	0,009	0,009	0,018	»
C^8H^{10}	0,062	0,031	0,093	»
C^9H^{10}	0,025	0,013	0,013	»
Somme	0,118	0,064	0,157	0,022
Trouvé	»	0,192	0,417	0,020
Excédent	»	0,128	0,260	0,002

A 600°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
Benzène	0,027	0,013	0,040	0,027
Toluène	0,010	0,010	0,020	»
C^8H^{10}	0,065	0,033	0,098	»
C^9H^{10}	0,037	0,018	0,018	»
Somme	0,139	0,074	0,176	0,027
Trouvé	»	0,193	0,500	0,026
Excédent	»	0,115	0,324	0,001

A 625°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
Benzène	0,083	0,042	0,125	0,083
Toluène	0,039	0,039	0,078	»
C^8H^{10}	0,304	0,152	0,456	»
C^9H^{10}	0,055	0,028	0,028	»
Somme	0,481	0,261	0,687	0,083
Trouvé	»	0,567	1,333	0,085
Excédent	»	0,306	0,646	0,002

A 650°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
Benzène	0,115	0,058	0,173	0,115
Toluène	0,092	0,092	0,184	»
C^8H^{10}	0,278	0,139	0,417	»
C^9H^{10}	0,064	0,032	0,032	»
Somme	0,549	0,321	0,806	0,115
Trouvé	»	2,957	5,833	0,133
Excédent	»	2,636	5,027	0,018

Il y a, dès les températures les plus basses, un excédent de méthane et de carbone sur les quantités calculées d'après les schémas précédents. Cet excédent augmente avec la température, surtout vers les 650°. (Voir aussi graphique VII.)

Comme il ne reste aucun autre produit disponible que du méthane et du carbone, il faut bien admettre qu'une partie de la tétraline s'est disloquée uniquement en CH^4 et C d'après l'équation :

$$C^{10}H^{12} = 3CH^4 + 7C.$$

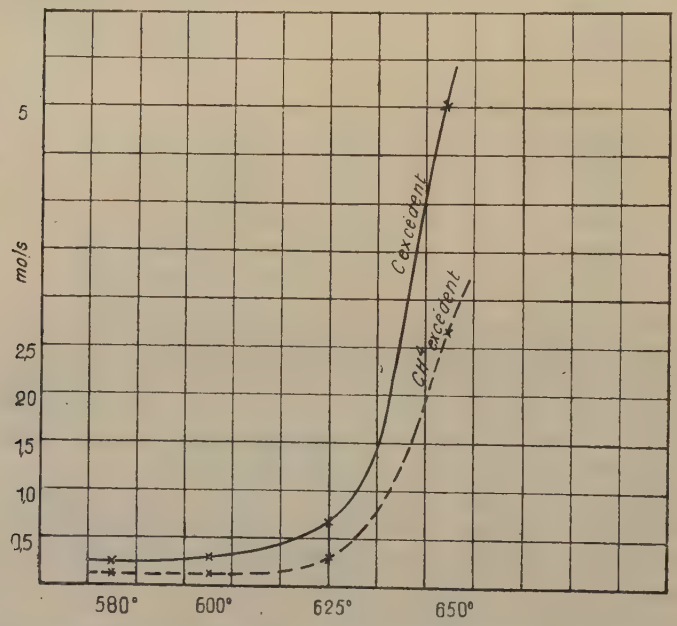
C'est une chose qui se laisse aisément vérifier dans les bilans. Nous avons établi tout à l'heure la somme des mols d'aromatiques, obtenus par craquage. Celle-ci correspond à une quantité égale

de mols de tétraline. La quantité de mols de carbure en C^{10} isomérisé et celle de naphtaline correspondent également à une égale quantité de tétraline en mols.

	580°.	600°.	625°.	650°.
Quantité d'aromatiques	0.118	0,139	0,481	0,549
Mols C^{10} iso.....	0,045	0,125	0,140	0,159
Mols de naphtaline...	0,136	0,222	1,823	5,392
Pertes en mols tétraline	0,147	0,129	0,150	0,072
1/3 mols de CH^4 en excès	0,043	0,039	0,102	0,880
Somme	0,489	0,654	2,696	7,052
Tétraline disparue en mols	0,485	0,656	2,693	7,067

GRAPHIQUE VII.

Le carbone excédent et méthane excédent en mols en fonction de la température.



Nous avons calculé les pertes dues aux erreurs d'expérimentation en mols tétraline. La quantité de tétraline disloquée en méthane et carbone se laisse calculer en divisant l'excédent de CH^4 en mols par trois (voir l'équation précédente).

La somme des mols d'aromatiques, C^{10} isomères, naphtaline, pertes et CH^4 en mols tétraline correspond très exactement à la quantité de tétraline disparue.

C'est seulement à 650° qu'on a un écart plus important, mais il doit provenir du fait, que nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs des éthyléniques, résultant d'une réaction, que nous avons négligée dans notre bilan.

Nous pouvons donc conclure, que nous avons pu saisir qualitativement et quantitativement toutes les réactions importantes du craquage de la tétraline.

Dans le cas du craquage de la tétraline sous pression d'hydrogène les bilans sont incomplets parce que le contrôle des produits gazeux nous échappe.

Il y a entre le craquage de la tétraline à pression atmosphérique et avec pression d'hydrogène une différence fondamentale parce qu'il n'y a pas de dépôt de coke dans le dernier cas.

Visiblement une quantité importante de tétraline manque dans le bilan, que l'on peut calculer en adoptant les schémas développés pour le craquage à pression ordinaire.

En faisant la somme des mols d'aromatiques, C^{10} isomères et naphtaline on constate une perte en tétraline, qui va en croissant rapidement avec la température.

Expériences sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène :

EN MOLS.	580°.	600°.	625°.	650°.
Tétraline disparue, trouvée.....	1,209	1,514	4,820	6,593
Tétraline disparue, calculée.....	1,063	1,387	4,330	5,850
DIFFÉRENCE	0,166	0,127	0,490	0,743

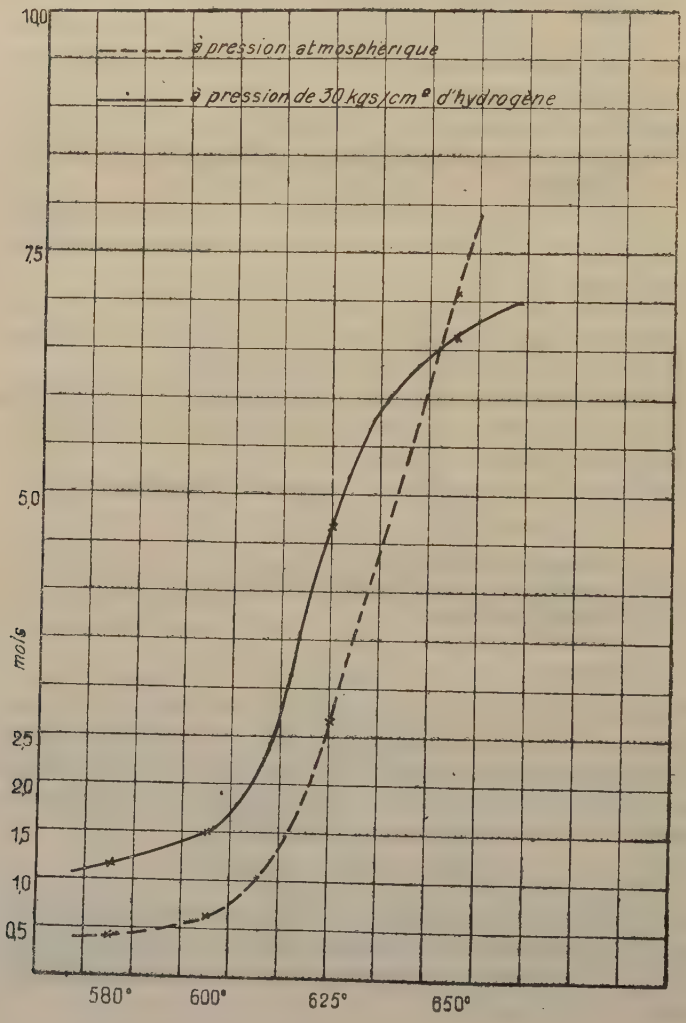
Si à 580° et 600° les pertes constatées sont faibles et de l'ordre de grandeur des erreurs déterminées dans les expériences à pression ordinaire, il n'en est plus de même à 625° et 650°. Il faut admettre qu'à ces températures nous assistons à une dislocation complète de la tétraline suivant l'équation :

$$C^{10}H^{12} + 14H^2 = 10CH^4.$$

Les quantités d'hydrogène qui disparaissent de cette façon par hydrogénation de la tétraline en CH^4, sont très importantes et faciles à remarquer par la diminution de la pression dans la bombe à hydrogène.

GRAPHIQUE VIII.

Tétraline «transformée» en mols à pression atmosphérique et sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène en fonction de la température.



II. — INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES : TEMPÉRATURE ET PRESSION SUR LE CRAQUAGE DE LA TÉTRALINE.

La tétraline permet l'observation de plusieurs réactions de nature différente; ce sont :

1° L'isomérisation;

2° Le craquage avec formation d'aromatiques;

3° La dislocation totale en produits gazeux et solides;

4° La déshydrogénation en naphtaline.

Les réactions sous pression d'hydrogène sont les mêmes, à cette différence près, que la dislocation mène uniquement au méthane, grâce à une fixation d'hydrogène.

Nous avons donc à ajouter une cinquième réaction :

5° L'hydrogénation de produits de craquage.

Influence de la température.

Puisque dans ce cas particulier, il nous a été possible de préciser et de poursuivre chacune des réactions observées, il ne nous semble pas dénué d'intérêt d'étudier l'influence des facteurs physiques de température et de pression sur chacune des réactions précitées.

Si nous examinons tout d'abord la courbe des quantités de tétraline transformée en fonction de la température, nous constatons une fois de plus la courbe en forme d'S si caractéristique pour les réactions de craquage;

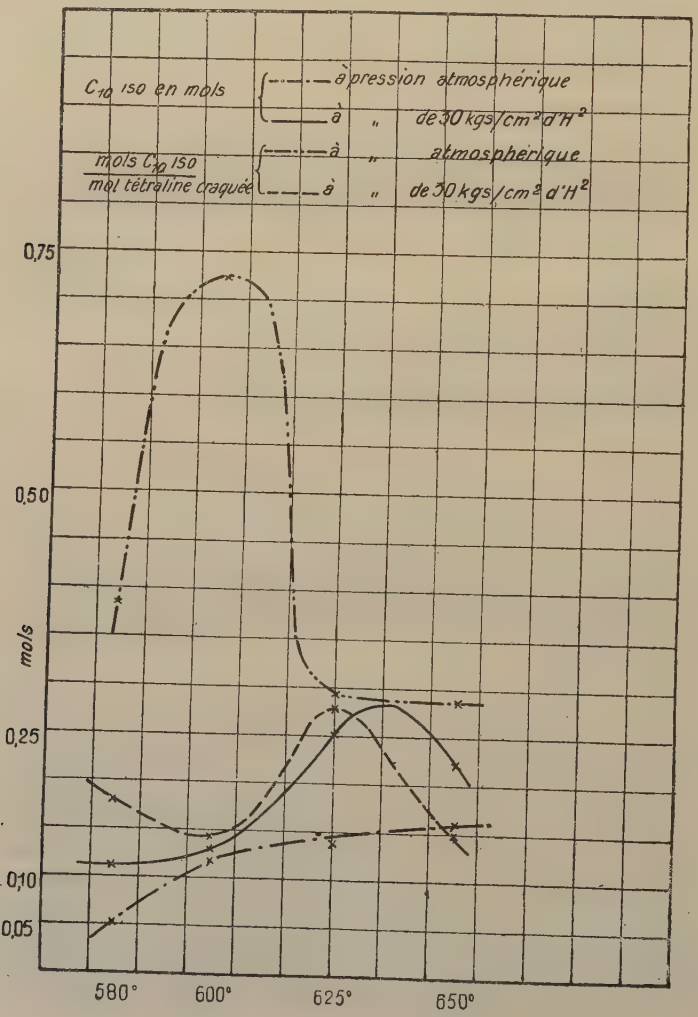
Aux basses températures, augmentation relativement faible, puis une brusque accélération qui décline ensuite lentement lorsque toute la matière est déjà transformée presque entièrement.

Cette courbe (voir graphique VIII) représente l'ensemble de toutes les réactions que nous venons d'énumérer et montre, qu'elles sont toutes accélérées par l'augmentation de température.

Examinons maintenant chaque réaction séparément.

GRAPHIQUE IX.

C^{10} iso en mols et le rapport $\frac{\text{mols } C^{10} \text{ iso}}{\text{mol tétraline craquée}}$ à pression atmosphérique et sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.



La courbe (voir graphique IX) se rapporte à la quantité d'isomères formés par ouverture du noyau hydrogéné de la tétraline. Elle a déjà une tout autre allure. Les quantités augmentent entre 580° et 625°. A partir de 625° il y a un palier qui semble indiquer l'existence de réactions secondaires de dégradation.

La courbe (voir graphique IX) montrant le rapport : $\frac{\text{mols } C^{10} \text{ iso}}{\text{mol tétraline craquée}}$ (1) accuse un maximum entre 580° et 625° dont la signification nous échappe.

L'isomérisation d'un carbure soumis au craquage est un phénomène d'ordre général. Elle est particulièrement intéressante dans le cas de la tétraline, parce qu'elle entraîne la rupture du noyau hydrogéné, avec formation de carbures aromatiques à chaînes latérales non saturées.

Nous voyons dans cette isomérisation une intervention particulièrement bénigne de la chaleur sur l'édifice moléculaire. En effet, elle s'observe surtout aux basses températures.

Il est vraisemblable que l'agitation thermique de la molécule a atteint un degré tel que les liaisons interatomiques sont rompues sans que pour cela les atomes quittent l'enceinte moléculaire. Au refroidissement, les atomes se regroupent au hasard et ne reforment pas toujours la molécule initiale : nous avons alors des isomères.

L'isomérisation est donc un avant-stade de la dislocation de la molécule. Quand l'agitation thermique dépasse une certaine mesure, les atomes quittent l'enceinte moléculaire : c'est la dégradation de la molécule.

Isomérisation et craquage doivent donc être dans une relation étroite.

Etudions dans cet ordre d'idées les courbes de craquage. (Voir graphique X.) La quantité de tétraline « craquée » est une fonction en S de la température. Sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène nous n'observons entre 580° et 650° qu'une partie de cette fonction, où elle prend presque les allures d'une droite.

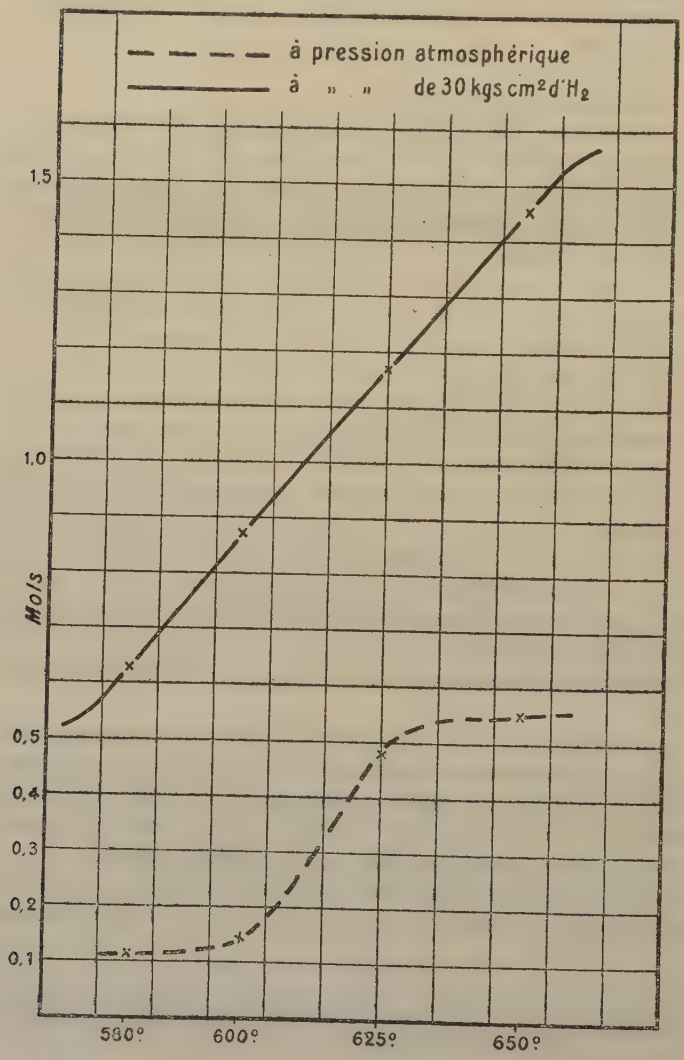
Les courbes correspondantes au benzène, toluène, o.xylène, éthylbenzène et aromatiques en C^9 sont tout à fait désordonnées

---

(1) Nous faisons ici la distinction entre : « tétraline craquée », caractérisée par une rupture de la chaîne carbonée, « tétraline déshydrogénée » en naphtaline, « tétraline disloquée » en molécules gazeuses et carbone uniquement, et « tétraline transformée » qui est la somme des trois.

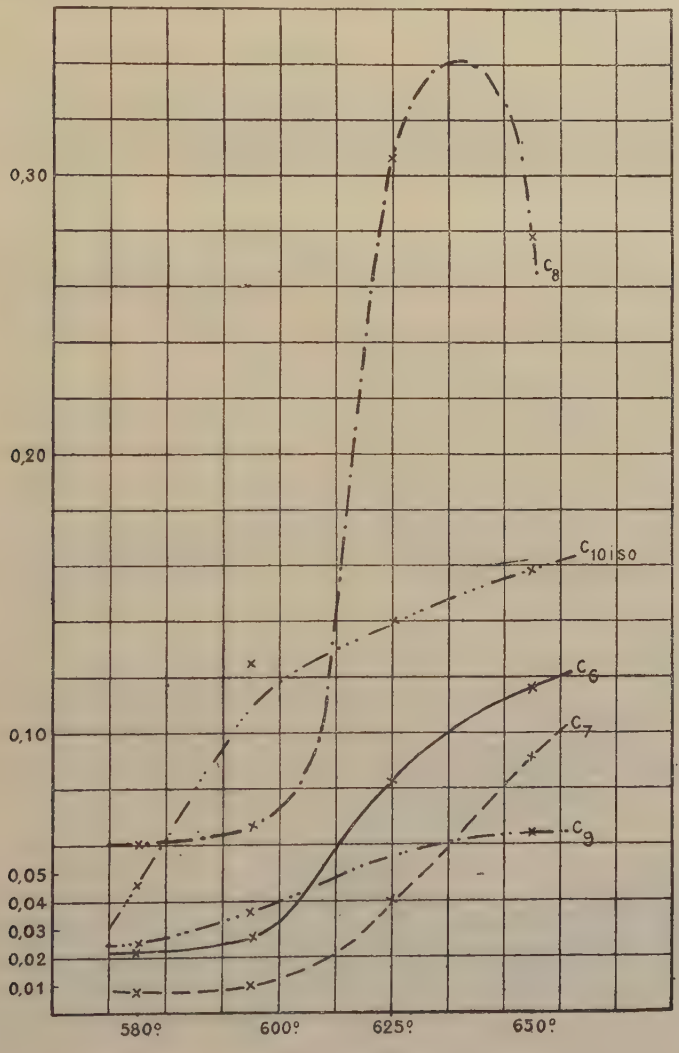
GRAPHIQUE X.

Tétraline « craquée » en mols à pression atmosphérique et sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène en fonction de la température.



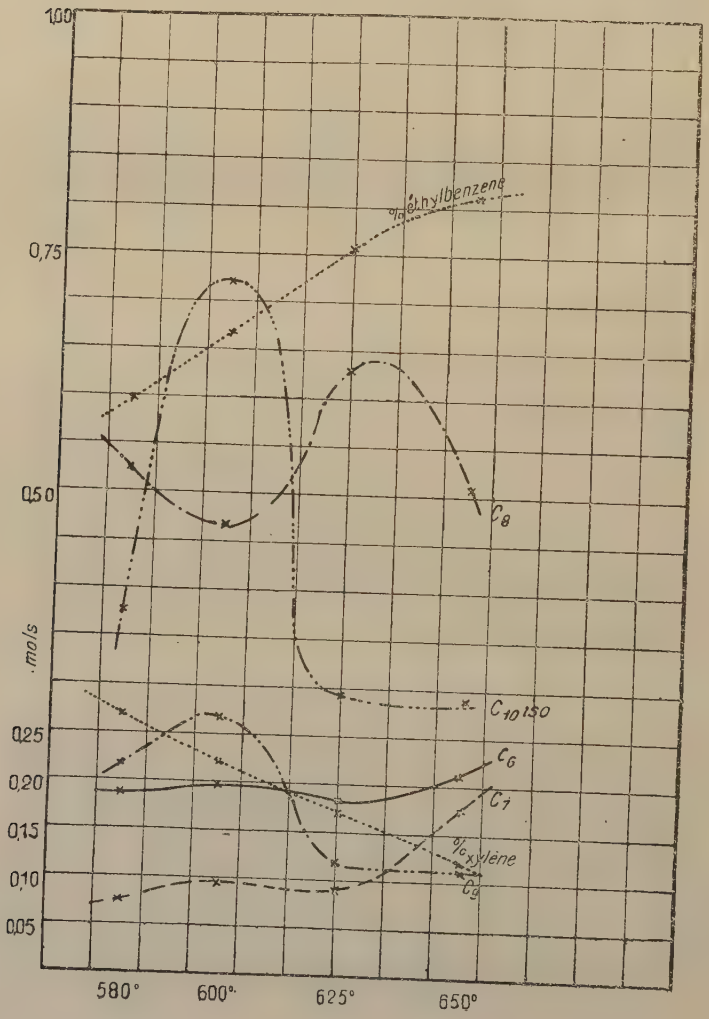
GRAPHIQUE XI.

Les hydrocarbures en mols à pression atmosphérique en fonction de la température.



GRAPHIQUE XII.

$\frac{\text{Mols carbures}}{\text{Mol tétraline craquée}}$ à pression atmosphérique en fonction de la température.



par contre, aussi bien que celles, montrant le rapport de $\frac{\text{mols carbures}}{\text{mol tétraline craquée}}$. (Voir graphiques XI et XII.)

Chacun des produits obtenus semble obéir dans sa formation à une règle spéciale.

Les isomères C^{10} et les aromatiques en C^9 atteignent leur maximum vers 600°, l'ensemble des C^8 vers 625°, le toluène et le benzène atteignent leur maximum au delà de 650°.

L'impression générale bien nette, qui se dégage, est celle d'une dégradation progressive de la molécule de la tétraline en aromatiques dont les chaînes deviennent de plus en plus petites jusqu'au terme final qui est le benzène.

La quantité de tétraline « disloquée » en méthane et carbone accuse la forme en S, que nous avons si souvent rencontrée. (Voir graphique XIII.) L'accélération commence cependant seulement plus tard à partir de 625°.

La dislocation totale des molécules se fait sans doute au contact de la paroi chaude du tube. Portées brusquement à une température très élevée, peut-être sous l'influence catalytique de la paroi, ces molécules se comportent comme si elles éclataient instantanément en menus fragments.

Cette dislocation s'observe surtout à l'exemple de ces carbures à chaînes cycliques. Elle peut être considérée comme l'expression de la contrainte de la matière dans ces cycles.

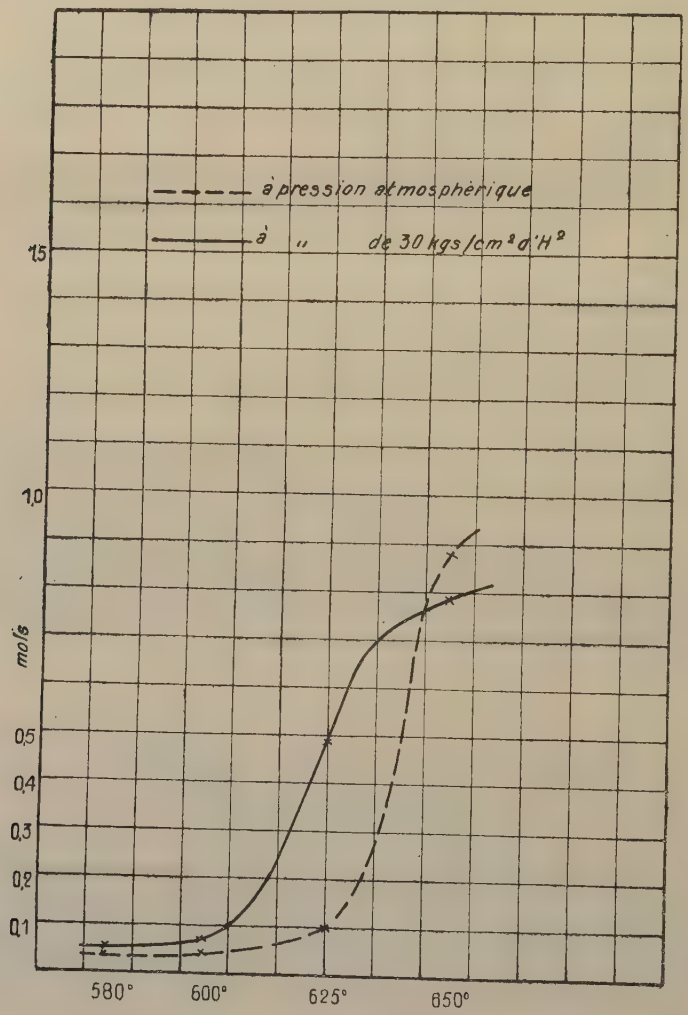
Finalement nous avons encore la déshydrogénation (voir graphique XIV) de la tétraline en naphtaline. Cette réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de réaction particulièrement brusque avec la température, bien plus grande que celle, observée pour les courbes de craquage.

Influence particulière de la température sur le mode de rupture.

Il serait important de pouvoir déterminer la proportion exacte des différents hydrocarbures aromatiques formés. Malheureusement les méthodes actuelles de séparation des isomères en C^{10} et des carbures en C^9, peu connus, n'ont pas atteint le degré de précision voulue.

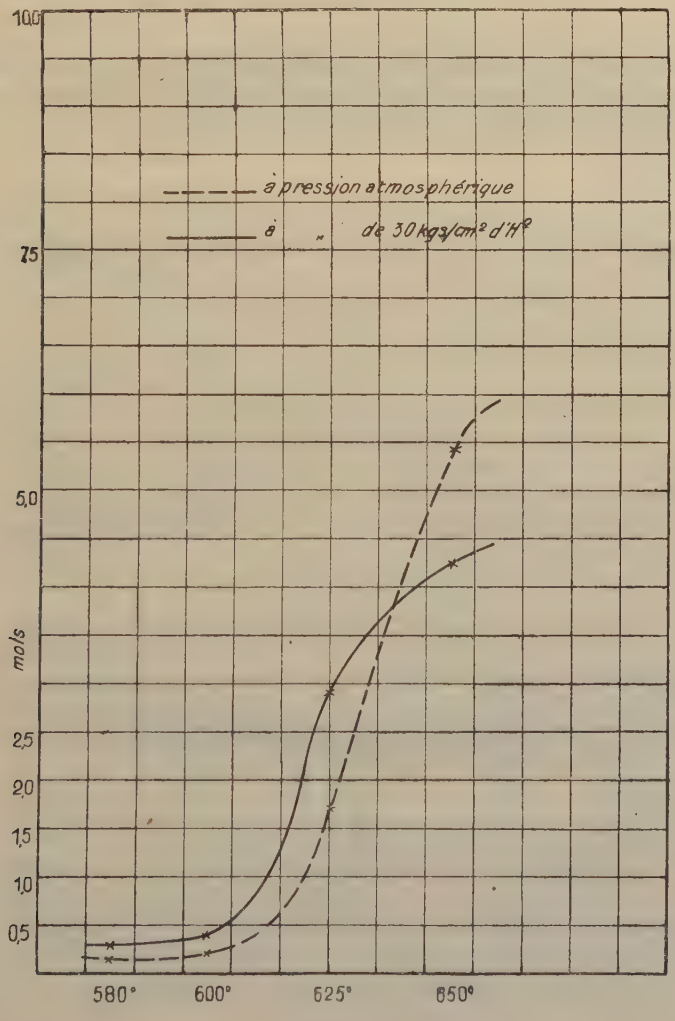
GRAPHIQUE XIII.

Tétraline « disloquée » en mols à pression atmosphérique et sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène, en fonction de la température.



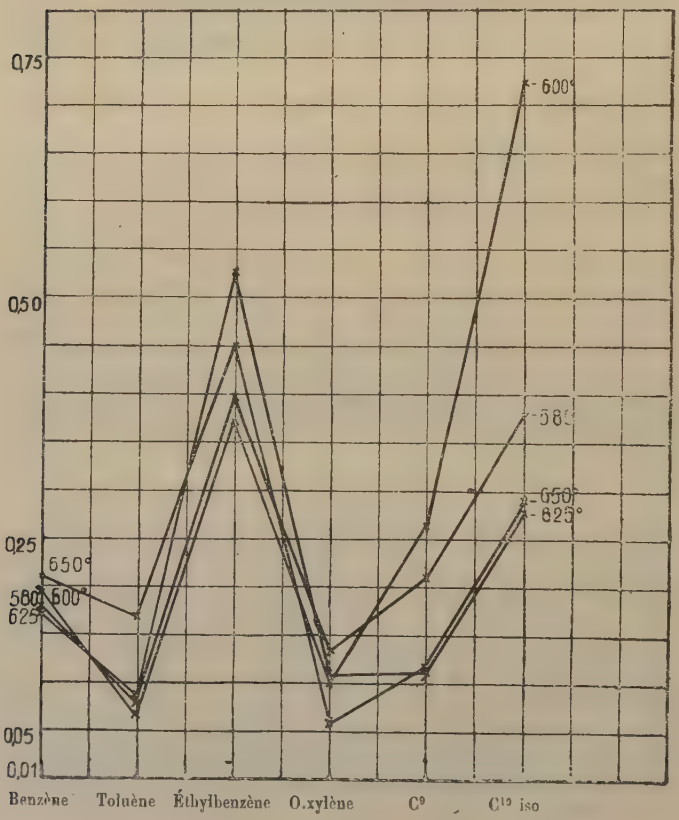
GRAPHIQUE XIV.

Tétraline « déshydrogénée » en mols à pression atmosphérique et sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène en fonction de la température.



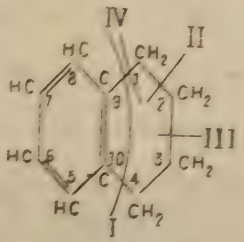
GRAPHIQUE XV.

Représentation schématique des quantités des différents hydrocarbures aromatiques formés par craquage de la tétraline, en mols, aux températures de 580°, 600°, 625° et 650° à pression atmosphérique.



Néanmoins nous allons essayer de nous rendre compte de la tendance à la rupture du noyau hydrogéné de la tétraline.

Il y a quatre possibilités :



I. Une double rupture simultanée en 1.9 et 10.4.

Une seule rupture :

II. En 1,2.

III. En 2,3.

IV. En 9,1.

La rupture simultanée en 1.9 et 4.10 mene à la formation du benzène.

Les trois autres possibilités n'envisagent qu'une seule rupture :

Alors que les ruptures en 1,2 et 2.3 conduisent à des carbures aromatiques à deux chaînes latérales, la rupture en 9.1 donne un carbure avec une seule chaîne.

Certainement que cette premiere rupture peut être suivie ou accompagnée d'une deuxième rupture, qui nous donne alors les produits effectivement constatés comme le toluène, l'o.xylène et l'éthylbenzène.

Dans le cas de la rupture en 1,2 ou 2,3 nous pouvons avoir par dégradation de l'o.xylene; dans le cas de la rupture 9.1 nous avons tout au plus de l'éthylbenzène et du toluene.

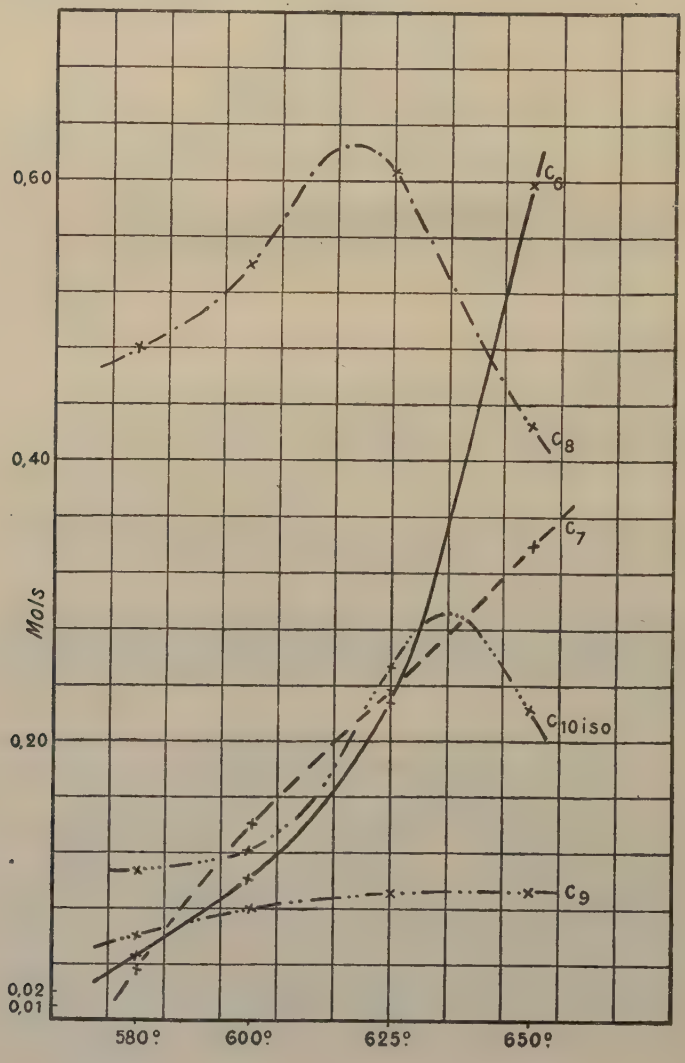
Les derniers peuvent se dégrader en benzène dans la zone des températures élevées.

Dans le graphique XV nous avons schématiquement représenté les quantités, en mols, des hydrocarbures aromatiques aux températures respectives.

On voit immédiatement que la rupture en 9,1 est favorisée par la température, parce que l'éthylbenzene et le toluène sont proportionnellement en quantités plus fortes.

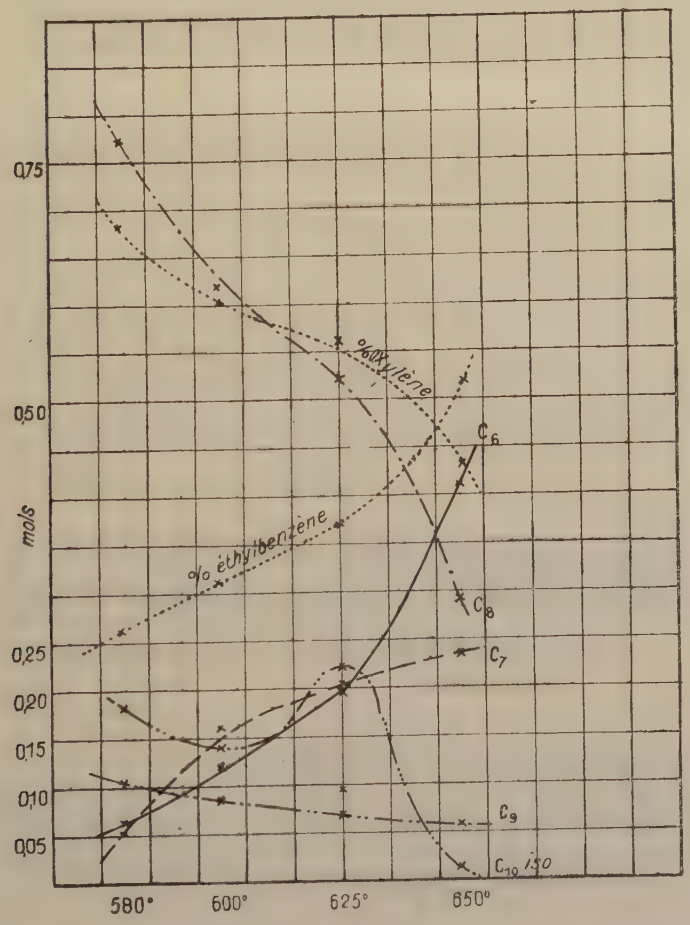
GRAPHIQUE XVI.

Les hydrocarbures, en mols, sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène en onction de la température.



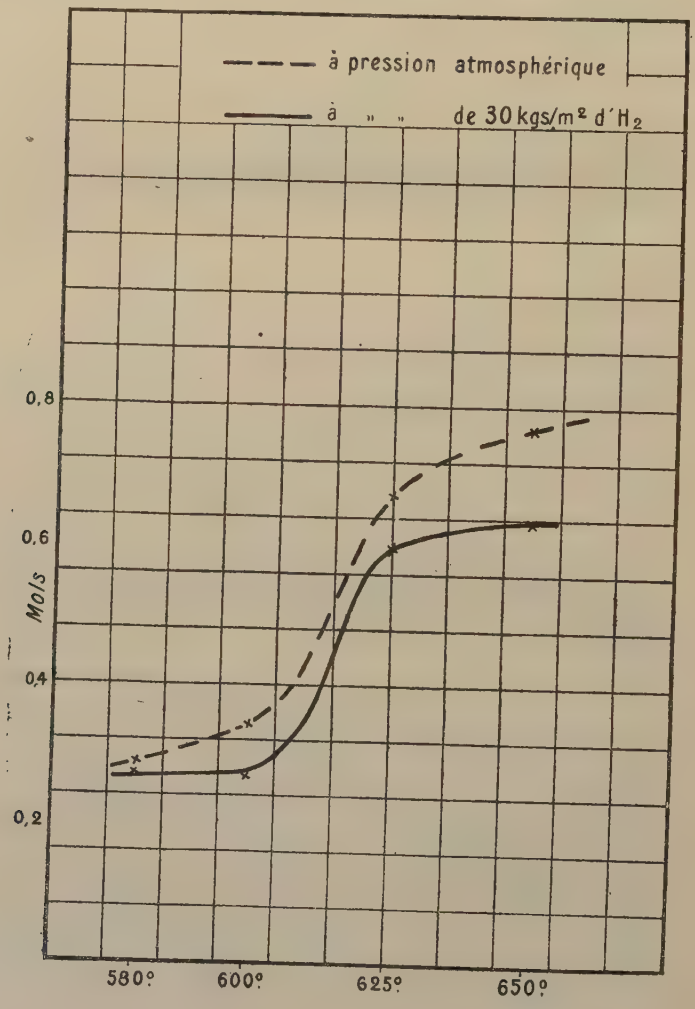
GRAPHIQUE XVII.

$\frac{\text{Mols carbures}}{\text{Mol tétraline craquée}}$ sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène, en fonction de la température.



GRAPHIQUE XVIII.

$\frac{\text{Mols naphtaline}}{\text{Mol. tétraline craquée}}$ à pression atmosphérique et sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène en fonction de la température.



Aux basses températures il y a d'abord formation de l'isomère de la tétraline : le buténylbenzène, lequel par dégradation successive, engendre les homologues inférieurs : C^9, éthylbenzène, styrolène, toluène.

Influence de la pression.

On dit en général que la pression intensifie les réactions de craquage et permet ainsi d'abaisser la température.

Nous supposons qu'il ne s'agit là que d'un effet secondaire; l'effet primaire de la pression étant de rendre les vapeurs plus denses et de permettre ainsi une meilleure transmission de la chaleur. On remarque ceci le mieux aux réactions secondaires qui sont plus intenses sous pression.

La quantité de tétraline «transformée» est presque doublée (voir graphique VIII, page 86) jusqu'à 625°; chose curieuse, à 650° elle est moindre qu'à pression atmosphérique.

Ceci s'explique par la diminution de la vitesse de déshydrogénation de la tétraline en naphtaline sous l'influence de la pression d'hydrogène.

Toutes les autres réactions par contre sont plus intenses :

L'isomérisation (voir graphique XVI) passe par un maximum à 625°.

Si nous examinons la courbe du rapport $\frac{\text{mols } C^{10} \text{ iso}}{\text{mol. tétraline craquée}}$ (voir graphique XVII) nous voyons que les quantités de C^{10} iso sont proportionnellement plus faibles qu'à pression ordinaire.

Ceci démontre nettement que les réactions secondaires de dégradation ont déjà lieu sous pression à 580°.

Les quantités totales et relatives de tétraline «craquée» ont fortement augmenté.

La dégradation en C^8 est prépondérante jusqu'à 625°.

Si nous regardons les courbes des rapports $\frac{\text{Mols carbures}}{\text{Mol tétraline craquée}}$ nous voyons que la tétraline se décompose de préférence avec formation de carbures en C^8. A pression ordinaire la proportion peut atteindre 0,66 mols par mol de tétraline craquée; elle dépasse sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène 0,75 mols à 580°.

La proportion en C^8 tombe rapidement avec la température.

De même les carbures en C^9. A 650° le craquage tend vers les termes les plus stables à cette température : le benzène et le toluène.

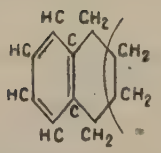
L'action spécifique de la pression réside surtout dans la modification de certaines réactions et dans le changement de la rupture de la molécule.

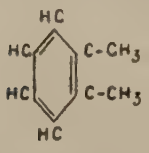
Ainsi la réaction de dislocation se passe autrement sous pression d'hydrogène : il y a hydrogénation de la tétraline en méthane, la formation de coke ne se fait plus.

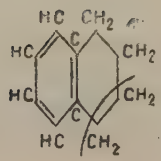
La rupture du noyau hydrogéné se fait plus symétriquement : la formation d'o.xylène est puissamment favorisée, au détriment de l'éthylbenzène;

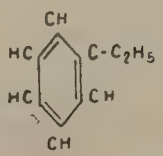
Les deux schémas suivants illustrent ceci de la manière la plus simple.

LES SCHÉMAS.

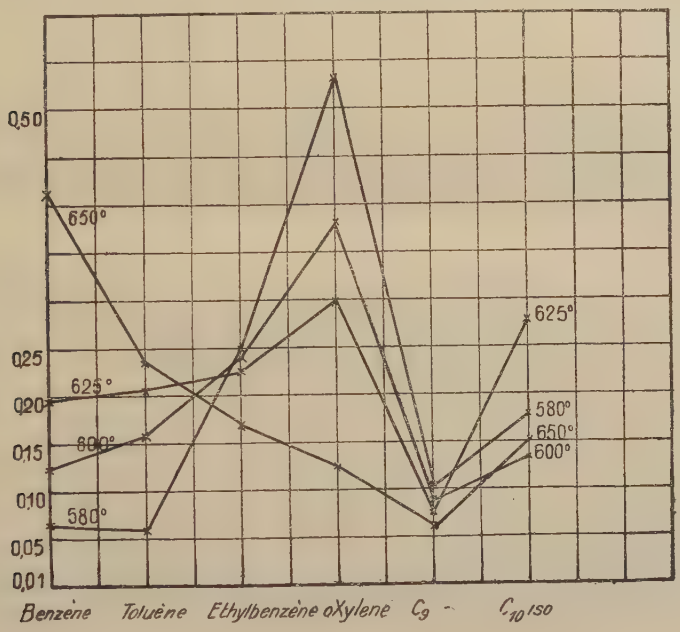








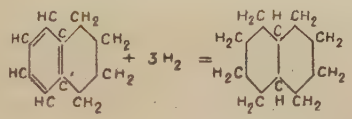
Représentation schématique des quantités des différents hydrocarbures aromatiques formés par craquage de la tétraline, en mols, aux températures de 580°, 600°, 625° et 650° à pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.



SECONDE PARTIE

PRÉPARATION DE LA DÉCALINE PURE.

Si on ajoute à la tétraline, formée par hydrogénation de la naphtaline, une nouvelle et fraîche quantité de catalyseurs et pousse l'hydrogénation plus loin : on arrive au terme final, complètement saturé d'hydrogène, le décahydronaphtalène. Il est connu dans le commerce sous le nom de décaline.



Ce terme final de l'hydrogénation de la naphtaline rentre dans la série des hydrocarbures cycliques saturés; et possède aussi toutes les propriétés physiques et chimiques de cette dernière.

Aussi avons-nous utilisé sa propriété d'être stable envers l'acide sulfurique concentré, pour l'obtenir parfaitement pure, exempte de toutes traces d'hydronaphtalines intermédiaires et de la naphtaline elle-même.

La décaline du commerce a été distillée une première fois, la fraction 185-195° a été traitée plusieurs fois par de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à disparition de toute coloration de ce dernier.

Après neutralisation et séchage sur des copeaux de sodium, la décaline a été soumise à une seconde distillation fractionnée sur du sodium, avec une colonne Vigreux de 80 cm. de haut.

La fraction 185-195° (corr.) a été prise pour nos essais.

Nous n'avons pas pris des limites de températures plus étroites, car la décaline employée était composée de ses deux isomères :

1° La cis-décaline : P. E. 192-193°, D-té 20°/4° 0,872 et $n_D 20°$: 1,4723.

2° La trans-décaline : P. E. 186-186,5°, D-té 20°/4° 0,898 et $n_D 20°$: 1,48280.

La décahydronaphtaline employée avait les propriétés physiques suivantes :

I. R. : $n_D 20°$ 1,4795-1,4812.
D-té à 20°/4° : 0,880-0,896.

P. E. : 185-195° (corr.).

Le P. E., D-té et I. R. correspondent aux indications données par différents auteurs, comme : Zelinsky, Auwers, Leroux, etc.

CRAQUAGE DE LA DÉCALINE.

Cette seconde partie comporte l'étude de la décomposition thermique de la décaline, surtout dans le but de pouvoir comparer les résultats du craquage avec ceux obtenus par décomposition pyrogénée de la tétraline.

Le plan de travail, étant déjà tracé par l'étude sur la tétraline, nous nous sommes donc borné à effectuer quelques essais d'orientation, ainsi que quelques expériences pour pouvoir apprécier qualitativement les différents produits formés par craquage de la décaline.

Cette partie sera subdivisée en trois chapitres :

1° Expériences préliminaires d'orientation;

2° L'analyse des produits obtenus;

3° Le mécanisme de la décomposition thermique de la décaline.

CHAPITRE PREMIER.

LES EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES D'ORIENTATION.

Tous les essais ont été effectués sur des prises de 100 cc. de décaline.

Les produits résultants ont été distillés avec une colonne Vigreux de 20 cm. de haut. Le fractionnement a été fait suivant le schéma :

80-150°
150-175°
175-185°
185-195°
195-205°
Résidu + pertes

LES EXPÉRIENCES.

1° Essai à 550° et pression atmosphérique :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	92 cm³
Couleur	légèrement jaunâtre

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	rien
150-175°	0,2
175-185°	0.4
185-195°	89,0
195-205°	1,1
Résidu + pertes	9,3

2° Essai à 550° et 15 kg./cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	90 cm³
Couleur	légèrement jaunâtre

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	rien
150-175°	0,5
175-185°	0,5
185-195°	84,8
195-205°	2,2
Résidu + pertes	12,0

3° Essai à 550° et 30 kg./cm² de pression d'hydrogène :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	90 cm³
Couleur	légèrement jaunâtre

Distillation fractionnée en p. 100 :

80-150°	rien
150-175°	0.7
175-185°	1,2
185-195°	82,3
195-205°	1,3
Résidu + pertes	14,5

Ces quelques essais montrent que la limite inférieure de température à laquelle la décaline commence à se craquer, dans nos conditions, ne se différencie que de peu de la température limite de la tétraline. Evidemment à 550° on constate déjà un faible craquage, qui devient plus visible en travaillant sous pression d'hydrogène.

LES EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES EN VUE D'UNE APPRÉCIATION QUALITATIVE DU LIQUIDE ET DES GAZ RÉCUPÉRÉS.

A pression atmosphérique :

1° Essai à 580° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	88 cm³
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	5,1 lit.
Couleur	jaune pâle

Distillation fractionnée en p. 100 :

35-150°	3,5
150-175°	1,2
175-185°	1,0
185-195°	61,0
195-205°	11,6
Gaz+résidu+pertes	21,7

2° Essai à 600° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	82 cm³
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	10,1 lit.
Couleur	jaune

Distillation fractionnée en p. 100 :

33-150°	5,3
150-175°	2,1
175°-185°	1,1
185-195°	58,6
195-205°	8,1
Gaz + résidu + pertes	24,8

3° Essai à 625° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	76 cm³
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	15,2 lit.
Couleur	brun foncé

Distillation fractionnée en p. 100 :

32-150°	15,0
150-175°	3,2
175-185°	1,6
185-195°	44,0
195-205°	5,1
Gaz+résidu+pertes	31,1

4° Essai à 650° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	45 cm³
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°	35,6 lit.
Couleur	brun foncé

Distillation fractionnée en p. 100 :

31-150°	11,8
150-175°	1,6
175-185°	0,9
185-195°	17,0
195-205°	5,3
Gaz+résidu+pertes	63,4

A la pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

1° Essai à 580° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	80 cm³
Couleur	brun

Distillation fractionnée en p. 100 :

32-150°	13,5
150-175°	2,1
175-185°	1,1
185-195°	51,0
195-205°	4,2
Résidu+pertes	28,1

2° Essai à 600° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	71 cm³
Couleur	brun

Remarque : en suspension du noir de fumée.

Distillation fractionnée en p. 100 :

32-150°	14,8
150-175°	1,3
175-185°	1,1
185-195°	28,0
195-205°	6,0
Résidu+pertes	48,8

3° Essai à 625° :

Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité de liquide récupéré	59 cm³
Quantité de noir de fumée environ	7 gr.
Couleur	brun noir

Distillation fractionnée en p. 100 :

31-150°	19,5
150-175°	0,2
175-185°	qq. gouttes
185-195°	6.0
195-205°	qq. gouttes
Résidu + pertes	74,3

4° Essai à 650° :

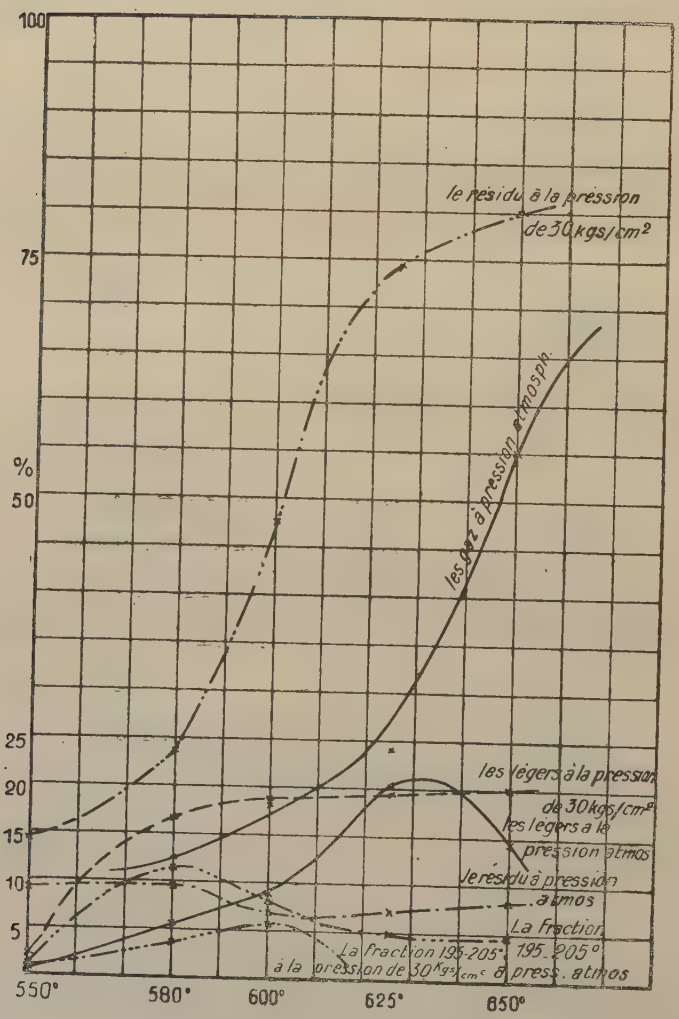
Quantité de décaline employée	100 cm³
Quantité du liquide récupéré	43 cm³
Quantité de noir de fumée, environ	15 gr.
Couleur	noir

Remarque : beaucoup de noir de fumée dans le four et aussi en suspension dans le liquide récupéré.

Distillation fractionnée en p. 100 :

30-150°	20,2
150-175°	qq. gouttes
175-185°	—
185-195°	1,2
195-205°	qq. gouttes
Résidu + pertes	79,6

GRAPHIQUE XIX.



Nous avons réuni les résultats de ces essais dans le tableau VI en fonction de la température et pression.

Tableau récapitulatif VI.

A pression atmosphérique :

FRACTIONS.	550°.	580°.	600°.	625°.	650°.
30–150°	rien	3,5	5,3	15,0	11,8
150–175°	0,2	1,2	2,1	3,2	1,5
175–185°	0,4	1,0	1,1	1,6	1,0
185–195°	83,0	61,0	58,6	44,0	17,0
195–205°	1,1	11,6	8,1	5,1	5,3
Résidu	9,3	9,7	6,8	7,1	8,4
Gaz + pertes		12,0	18,0	24,0	55,0

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

FRACTIONS.	550°.	580°.	600°.	625°.	650°.
30–150°	rien	13,5	14,8	19,5	20,2
150–175°	0,7	2,1	1,3	0,2	"
175–185°	1,2	1,1	1,1	"	"
185–195°	82,3	51,0	28,0	6,0	1,2
195–205°	1,3	4,2	6,0	"	"
Résidu + pertes	14,5	28,1	48,8	74,3	79,6

Les conclusions, que l'on peut tirer, sont (voir aussi le graphique XIX) :

1° La décaline commence à se décomposer déjà à 550°. Seulement la décomposition est faible encore.

La limite inférieure de température ne se différencie que de peu de celle de la tétraline.

La décomposition se fait dans des limites aussi étroites que celles de la tétraline; c'est-à-dire 580°-650°.

2° A partir de 580° la pression d'hydrogène augmente fortement le p. 100 en produits craqués liquides.

Mais la quantité reste quand même assez faible.

3° A pression ordinaire il y a une forte quantité de gaz.

4° Le résidu n'augmente que faiblement. La déshydrogénation à pression atmosphérique semble être une réaction secondaire.

A pression d'hydrogène, par contre, le résidu est de beaucoup plus grand.

Il y a, non seulement déshydrogénation, mais aussi une forte quantité de noir de fumée.

CHAPITRE II.

L'ANALYSE DES PRODUITS DE CRAQUAGE DE LA DÉCALINE.

Nous avons appliqué les mêmes méthodes d'analyse pour les gaz, résultants de la décomposition pyrogénée de la décaline, que dans la première partie de cet ouvrage.

Comme nous le voyons dans le tableau récapitulatif suivant :

	580°	600°	625°	650°
Quantité de gaz en litres.....	5,1	10,1	15,2	35,6

la quantité de gaz augmente fortement avec la température.

L'analyse de ces gaz nous montre une autre composition que celle des gaz produits par le craquage de la tétraline.

Il y a, à côté du méthane, de l'éthylène et de l'hydrogène; encore des éthyléniques supérieurs, des saturés supérieurs et de l'acétylène.

Composition des gaz, en p. 100, en fonction de la température.

COMPOSANTS.	580°.	600°.	625°.	650°.
Éthyléniques sup.	12,8	12,0	10,8	10,0
Éthylène.....	2,0	2,2	4,5	3,9
Acétylène.....	traces	1,5	1,8	2,5
CH^4 + saturés sup.	17,5	25,4	33,3	36,7
Hydrogène.....	68,7	58,9	49,6	46,9

L'analyse du liquide récupéré.

Le liquide récupéré a été soumis à la distillation fractionnée avec une colonne Vigreux. La première goutte apparaissait déjà vers les 30° à 35°.

Les fractions examinées ont donné les indices de réfraction et les densités suivantes :

Indice de réfraction des fractions :

A pression atmosphérique.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
30–150°	1,4731	1,4781	1,4834	1,4900
150–185°	1,4873	1,4956	1,4983	1,5070
185–195°	1,4812	1,4823	1,4854	1,4890
195–205°	1,5231	1,5302	1,5285	1,5381

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène :

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
30–150°	1,4831	1,4950	1,4998	1,5011
150–185°	1,4920	1,4993	1,5010	1,5149
185–195°	1,4830	1,4810	1,5210	"
195–205°	1,5401	1,5331	"	"

Densités des fractions :

A pression atmosphérique :

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
30–150°	0,821	0,815	0,843	0,834
150–185°	0,852	0,845	0,858	0,863
185–195°	0,891	0,883	0,899	0,900
195–205°	0,934	0,951	0,956	0,971

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
30-150°	0,833	0,845	0,849	0,865
150-185°	0,859	0,861	"	"
185-195°	0,889	0,891	0,899	"
195-205°	0,983	0,991	"	"

On voit immédiatement que les fractions ne sont plus composées uniquement d'hydrocarbures aromatiques comme c'était le cas pour la tétraline. Non seulement les I. R. et D-tés sont ceux des mélanges d'hydrocarbures de différentes séries; ils indiquent une certaine non-saturation, confirmée par l'indice d'iode des fractions.

Indice d'iode des fractions :

A pression atmosphérique.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
30-150°	160,2	140,1	123,1	115,8
150-185°	53,6	68,8	56,66	32,1

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

FRACTIONS.	580°.	600°.	625°.	650°.
30-150°	52,1	28,3	15,3	10,1
150-185°	40,2	29,5	"	"

Les méthodes de séparation, employées pour doser les hydrocarbures aromatiques dans le cas du craquage de la tétraline, ne sont plus applicables ici.

Il fallait composer un autre plan de travail à suivre, permettant de séparer les hydrocarbures non saturés, saturés, aromatiques et hydroaromatiques.

Pour ces séparations il nous fallait avoir une assez grande quan-

tité de produits craqués. Comme avec la tétraline, nous avons pris pour chaque expérience un litre de décaline.

La matière entrant en réaction, les matières sortantes ont été contrôlées par des pesées aussi exactes que possible.

Les échantillons de gaz ont été pris à des intervalles réguliers et analysés.

Quant au liquide condensé à -80°, on le laisse revenir à la température ordinaire en recueillant les gaz dans un gazomètre. L'échantillon moyen est analysé.

Le liquide récupéré est pesé, puis on le soumet à la distillation fractionnée avec la colonne Widmer.

La première goutte, apparaissant déjà aux environs de 30°, toutes les fractions légères ont été recueillies dans un récipient refroidi avec un mélange de glace et sel.

Le fractionnement a été fait, suivant le schéma :

0- 40°	C^5
40- 55°	
55- 75°	C^6, saturés et oléfines.
75- 85°	C^6, aromatiques et hydroaromatiques
85- 95°	
95-105°	C^7
105-115°	
115-125°	
115-125°	C^8
125-135°	
135-145°	
145-155°	C^9
155-165°	
165-175°	
175-185°	C^{10} autres que la décaline.
185-195°	Décaline.
195-206°	Tétraline + décaline.
206-220°	Naphtaline.
Sous 13 mm. de vide.	
120-150°	Homologues sup. de la naphtaline.
150-200°	
200-250°	Les condensés.
250-300°	
Résidu.	

Toutes les fractions pesées, on fait d'abord les déterminations physiques suivantes : I. R. et D-té, puis on termine par l'analyse chimique.

La non-saturation a été appréciée par l'indice de brome.

Pour les fractions 0-55° et 55-70° nous avons calculé le p. 100 en oléfines d'après la quantité de brome fixé.

Dans les fractions en C^6, C^7, C^8, C^9, si la quantité de ces dernières le permettait, nous avons déterminé les hydrocarbures non saturés, en outre, d'après la méthode de Tausz.

Les oléfines, une fois éliminés, le résidu a été soumis à une déshydrogénation d'après la méthode de Zelinsky-Pavlow, sur de l'amiante platinée. La quantité d'hydrogène dégagée est une mesure pour la teneur en hydroaromatiques.

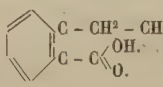
Le résidu, après déshydrogénation, a été traité avec de l'acide sulfurique 98,8 p. 100 pour la détermination des saturés d'après Danaïla et Minelescu.

Ce résultat a été contrôlé, vu la faible teneur en saturés acycliques, par traitement direct avec l'acide sulfurique conc. de la fraction après enlèvement des non saturés suivant Tausz.

La fraction C^{10} a été traitée par l'acide sulfurique conc. pour connaître la quantité de décaline entraînée.

La tétraline est déterminée par attaque sulfurique, oxydation en acide o.phtalique, I. R. et D-té.

Ou aussi par oxydation par le MnO^4K en milieu acide, on entraîne la décaline, non attaquée, par la vapeur d'eau et dans le résidu, on identifie l'acide :



Acide hydrocinnamique o. carbonique.

La naphtaline a été purifiée par cristallisation dans l'alcool et l'éther, et identifiée par son point de fusion.

Les produits condensés ont été fractionnés dans un vide de 12 mm. et identifiés qualitativement, dans la mesure du possible par cristallisation (alcool) P. F. et par les picrates.

Méthodes analytiques employées pour la détermination quantitative des constituants.

1° L'indice d'iode a été fait d'après la méthode de Winkler, modifiée par Dubowitz (1).

---

(1) Winkler-Dubowitz, voir Hans Meyer : *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, p. 1024.

2° Le dosage des hydrocarbures non saturés a été fait par la méthode de Tausz (1), basée sur la formation de complexes mercuriques, respectivement oxydation des non saturés. Les hydrocarbures non attaqués (aromatiques, hydroaromatiques, saturés) sont enlevés par entraînement à la vapeur d'eau.

Nous avons appliqué cette méthode d'après les indications de Danaïla, Andrei et Minelescu (2).

Cette méthode s'applique très bien dans notre cas pour les fractions C^6, C^7, C^8.

Il fallait évidemment déterminer la constante de pertes de chaque appareil avec des mélanges d'hydrocarbures purs. (Voir aussi Sigwalt [3] et Goldthorpe [4]).

Le dosage des carbures aromatiques a été fait à l'aide de l'acide sulfurique 98,8 p. 100 d'après les indications de Danaïla, Andrei et Minelescu (5).

Le dosage des hydrocarbures hydroaromatiques d'après la méthode de Zelinsky-Pavlow (6) *par déshydrogénation avec l'amiante platinée comme catalyseur.*

Dans un tube en verre épais et résistant on dispose une couche (de 30 cm. de long) d'amiante platinée.

Par une burette graduée, avec robinet permettant de régler le débit, on fait écouler le liquide à déshydrogéner.

La température est mesurée par un couple thermoélectrique, placé dans la couche d'amiante.

Le tube est placé dans un four électrique; les vapeurs sortantes passent à travers un réfrigérant et se condensent dans un récipient. L'hydrogène dégagé passe dans un gazomètre (cylindre gradué) pour être mesuré.

La préparation d'un catalyseur actif peut se faire de la façon suivante : l'amiante (une quantité calculée, représentant 75 p. 100 du catalyseur final) est humectée par la solution conc. d'acide chloroplatinique et de formaline, on neutralise par le Na^2CO^3 et précipite le noir de platine avec de la soude caustique, introduite goutte à goutte.

---

(1) Tausz : *Ztschr. f. Angw. Chemie*, 32, p. 317 (1919).

(2) Danaïla, Andrei et Minelescu : *Ann. des mines de Roumanie*, 7e année, 3, 5, 6 (1925).

(3) Sigwalt : *Ann. de l'Off. Nat. des Comb. liq.*, 1927.

(4) Goldthorpe : *Ann. de l'Off. Nat. des Comb. liq.*, 1928.

(5) Danaïla, Andrei et Minelescu : *loc. cit.*

(6) Zelinsky-Pavlow : *Ber. der Deut. Chem. Gesell.*, 56, II, 1250 (1923).

De cette manière (voir Löw.[1]) le platine précipite et colle très bien sur l'amiante, on lave à l'eau, à l'acide acétique dilué, à l'eau et sèche à l'étuve à 100°.

L'amiante platinée doit avoir une teneur de 25 p. 100 de platine précipité.

Pour mieux activer le catalyseur, on purge l'appareil de l'hydrogène après chaque opération en faisant passer un courant d'air, ou mieux encore, d'oxygène. On laisse reposer l'appareil ainsi toute la nuit. Avant de recommencer l'opération, on évacue l'oxygène par un courant d'azote, puis on remplit d'hydrogène.

La température de déshydrogénation doit être maintenue constante à 310°.

Pour une déshydrogénation complète, il faut un écoulement assez lent et deux à trois passages. La réaction est totale, quand il n'y a plus d'hydrogène, qui se dégage.

On suit la marche de la déshydrogénation par l'I. R. du liquide sortant.

LES EXPÉRIENCES.

I. Expérience à 580° et à pression atmosphérique :

P = 758 T° = 21,5.

Quantité de décaline employée.....	899,3 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	810,5 —
Quantité de gaz-air récupéré.....	44,440 litres
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°....	40,200 —
Quantité de noir de fumée récupéré..	11,0 grammes

Composition du gaz :

	P. 100.	LITRES.
Hydrocarbures saturés.....	14,5	5,800
Hydrocarbures éthyléniques.....	2,8	1,120
Hydrocarbures acétyléniques.....	traces	//
Hydrogène.....	80,2	32,240
Ethylène.....	2,5	1,000

(1) Löw : *Ber. der Deut. Chem. Gesell.*, 23, 289 (1890).

Composition des hydrocarbures condensés à – 80° (acétone + neige carbonique) :

	P. 100.
Ethyléniques supérieurs.....	74,0
Saturés supérieurs.....	26,0

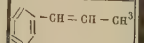
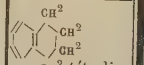
Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{14} 20/4°
1re goutte à 32°.				
32–35°.....	C^5	5,61	1,3902	0,702
55–75°.....	C^6	1,40	//	//
75–95°.....	C^8	22,00	1,4754	0,801
95–115°.....	C^7	39,30	1,4791	0,830
115–145°.....	C^8	8,85	1,4800	0,823
145–175°.....	C^9	2,94	1,4935	0,837
175–185°.....	C^{10} iso	2,60	1,4940	0,872
185–195°.....	$C^{10}H^{18}$	607,85	1,4801	0,883
195–206°.....	$C^{10}H^{12} + C^{10}H^{18}$	80,94	1,5268	0,921
206–225°.....	$C^{10}H^8$	12,48	//	//
Sous 12 mm. de vide.				
120–200°.....	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	5,54	//	//
200–300°.....	Condensés	7,41	//	//
Résidu.....				
Pertes.....		13,48	//	//

Les Analyses.

Le gaz :

Formule.	Noms.	Grs.	Litres.	Mols.	Mols carb. Mol. décal.	Mols carb. craq.
CH^4	Méthane..	6,80	5,800	0,260		0,154
C^2H^6	Ethane...					
C^3H^8	Propane..					
C^4H^{10}	Butane...	4,06	1,570	0,070		0,041
C^2H^2	Acétylène.	traces	//	//		//
C^2H^4	Ethylène .	1,23	1,000	0,044		0,026
C^3H^6	Propylène.	2,35	1,120	0,050		0,030
C^4H^8	Butylène .	11,54	4,480	0,200		0,118
H^2	Hydrogène	2,88	32,240	1,439		0,852
C	Carbone..	11,00	//	0,917		0,543
	Somme.....	39,88	//	//		//

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^5	4,43	0,061	0,036	"	"	"	"	"	"	1,18	0,017	0,010	"	"	"	
C^6	2,81	0,033	0,019	10,35	0,133	0,078	1,64	0,019	0,011	0,46	0,005	0,003	2,93 / 5,21	0,037 / 0,063	0,022 / 0,138	Cyclohexadiène. Cyclohexène.
C^7	3,93	0,039	0,023	23,19	0,252	0,149	2,36	0,024	0,014	"	"	"	9,82	0,100	0,059	
C^8	0,44	0,004	0,001	3,94	0,037	0,022	0,55	0,005	0,003	"	"	"	3,94	0,035	0,021	
C^9	"	"	"	1,85	0,015	0,009	"	"	"	"	"	"	1,09	0,009	0,005	
C^{10}	"	"	"	2,60	iso 0,019	0,011	666,13	4,822	2,856	"	"	"	22,66	0,172	0,102	 tétraline
$C^{10}H^8$	"	"	"	12,48	0,097	0,058	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
Homologues de $C^{10}H^8$ calculés en $C^{10}H^7$-CH^3.	"	"	"	5,54	0,039	0,023	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
Condensés calculés en $(C^{10}H^7)^2$.....	"	"	"	7,41	0,029	0,017	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

Liquides :

FRACTIONS.	I. I.	Br/100 gr mat.	% non sat. calculés	% non sat. Tausz.	OBSERVATIONS.
32–55° C^5	76,23	48,00	21,02	//	
55–75° C^6	100,00	63,00	33,11	//	
75–95° C^6	155,60	88,00	50,27	37,00	Cyclohexène : 23,7 p.100. Cyclohexadiène : 13,3 p. 100.
95–115° C^7	79,57	50,10	30,70	25,00	
115–145° C^8	164,90	103,80	67,57	44,50	
145–175° C^9	79,40	50,00	37,08	//	

II. Expérience à 600° et à pression atmosphérique :

$$P = 758 \quad T° = 20,50.$$

Quantité de décaline employée.....	896,7 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	760,5 —
Quantité de gaz-air récupéré.....	92,850 litres
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°....	84,000 —
Quantité de noir de fumée récupéré..	15,0 grammes

Composition du gaz :

	P. 100.	LITRES.
Hydrocarbures saturés.....	21,3	18,890
Hydrocarbures éthyléniques.....	4,8	3,850
Hydrocarbures acétyléniques.....	1,2	1,008
Hydrogène.....	69,7	58,550
Ethylène.....	3,0	2,520

Composition des hydrocarbures condensés à — 80° :

	P.100.
Ethyléniques supérieurs.....	60,6
Saturés supérieurs.....	39,4

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{16} 20°/4°
1re goutte à 32°.				
32–55°.....	C^5	7,78	1,3893	0,701
55–75°.....	C^6	1,50	//	//
75–95°.....	C^6	24,11	1,4782	0,810
95–115°.....	C^7	44,14	1,4798	0,825
115–145°.....	C^8	13,68	1,4885	0,833
145–175°.....	C^9	4,67	1,4993	0,852
175–185°.....	C^{10} iso	2,92	1,4903	0,871
185–195°.....	$C^{10}H^{18}$	572,00	1,4802	0,893
195–206°.....	$C^{16}H^{12} + C^{10}H^{18}$	46,54	1,5294	0,905
206–225°.....	$C^{10}H^8$	16,70	//	//
Sous 12 mm. de vide.				
120–200°.....	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	7,40	//	//
200–300°.....				
300–350°.....	Condensés	12,00	//	//
Résidu.....				
Pertes.....		18,06	//	//

Les Analyses.

Le gaz :

Formule.	Noms.	Gr.	Litres.	Mol.	Mol. carb. Mol. décal. craq.
CH^4	Méthane..				
C^2H^6	Ethane.. .	24,00	17,890	0,800	0,370
C^3H^8	Propane. .				
C^4H^{10}	Butane.. .	11,60	4,482	0,200	0,092
C^2H^2	Acétylène.	1,14	1,109	0,044	0,020
C^2H^4	Ethylène..	2,96	2,520	0,114	0.053
C^3H^6	Propylène	7,04	3,850	0,172	0,079
C^4H^8	Butylène..	17,90	7,171	0,320	0,148
H^2	Hydrogène	5,20	58,550	2,610	1,208
C	Carbone..	15,00	//	1,250	0,578
Somme.....		84,88	//	//	//

Liquides :

FRACTIONS.		I. I.	Br/100 gr mat.	% non sat. calculés.	% non sat. Tausz.	OBSERVATIONS.
32–55°	C^5	80,18	51,00	22.34	//	
55–75°	C^6	106,40	67,00	35,20	//	
75–95°	C^6	134,50	84,70	43,46	31,50	Cyclohexène : 19,59 p. 100. Cyclohexadiène : 11,96 p. 100.
95–115°	C^7	65,76	41,41	25,39	23,00	
115–145°	C^8	158,80	100,10	65,00	40,50	
145–175°	C^9	75,91	47,80	35,29	//	

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^5	5,97	0,083	0,038	"	"	"	"	"	"	1,81	0,026	0,012	"	"	"	
C^6	0,97	0,011	0,005	13,12	0,168	0,078	1,25	0,015	0,007	0,53	0,006	0,003	2,76 4,52	0,035 0,055	0,016 0,025	Cyclohexadiène. Cyclohexène.
C^7	3,53	0,035	0,016	28,50	0,310	0,143	1,85	0,019	0,009	"	"	"	10,25	0,104	0,048	
C^8	0,41	0,004	0,002	7,17	0,068	0,031	0,56	0,005	0,002	"	"	"	5,54	0,049	0,023	
C^9	"	"	"	3,02	0,025	0,012	"	"	"	"	"	"	1,65	0,014	0,006	
C^{10}	"	"	"	2,92	iso 0,022	0,010	598,17	4,330	2,003	"	"	"	20,37	0,154	0,071	
$C^{10}H^8$	"	"	"	16,70	0,130	0,060	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$C^{10}H^7-CH^3$	"	"	"	7,40	0,052	0,030	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$(C^{10}H^7)^2$	"	"	"	12,00	0,047	0,022	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

III. Expérience à 625° et à pression atmosphérique.

P = 756 T° = 20,5.

Quantité de décaline employée.....	900	grammes
Quantité du liquide récupéré.....	678	—
Quantité de gaz-air récupéré.....	208,2	litres
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°.....	182,0	—
Quantité de noir de fumée récupéré...	18,0	grammes

Composition du gaz

	P. 100	LITRES.
Hydrocarbures saturés.....	30,0	54,600
Hydrocarbures éthyléniques.....	7,2	13,104
Hydrocarbures acétyléniques.....	2,0	3,820
Hydrogène.....	56,7	103,194
Ethylène.....	4,0	7,280

Composition des hydrocarbures condensés à — 80° :

	P. 100.
Ethyléniques supérieurs.....	40,32
Saturéc supérieurs.....	59,68

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^te 20/4°.
1re goutte à 35°.				
35-55°.....	C^5	6,18	1,3803	0,725
55-75°.....	C^6	1,77	//	//
75-95°.....	C^8	61,57	1,4790	0,823
95-115°.....	C^7	73,99	1,4795	0,825
115-145°.....	C^8	29,63	1,4903	0,843
145-175°.....	C^9	3,48	1,4991	0,855
175-185°.....	C^{10} iso	5,21	1,4932	0,868
185-195°.....	$C^{10}H^{18}$	400,60	1,4800	0,881
195-206°.....	$C^{10}H^{12} + C^{10}H^{18}$	21,30	1,5302	0,921
206-225°.....	$C^{10}H^8$	25,17	//	//
Sous 12 mm. de vide.				
120-200°.....	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	12,00	//	//
200-300°..... Résidu.....	Condensés	21,55	//	//
Pertes.....		17,32	//	//

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^5.....	4,37	0,061	0,017	"	"	"	"	"	"	1,81	0,026	0,007	"	"	"	
C^6.....	4,09	0,047	0,013	35,43	0,454	0,127	1,78	0,021	0,006	0,76	0,009	0,002	0,94 18,45	0,012 0,225	0,003 0,063	Cyclohexadiène. Cyclohexène.
C^7.....	"	"	"	56,97	0,624	0,174	2,22	0,023	0,006	"	"	"	14,80	0,151	0,042	
C^8.....	"	"	"	18,37	0,173	0,048	"	"	"	"	"	"	11,26	0,100	0,028	
C^9.....	"	"	"	2,29	0,019	0,005	"	"	"	"	"	"	1,19	0,010	0,003	
C^{10}.....	"	"	"	5,21	iso 0,039	0,011	406 35	2,942	0,823	"	"	"	15,55	0,118	0,033	
$C^{10}H^8$.....	"	"	"	25,17	0,196	0,055	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$C^{10}H^7-CH^3$...	"	"	"	12,00	0,084	0,024	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$(C^{10}H^7)^2$	"	"	"	21,50	0,085	0,024	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

Les Analyses.

Le gaz :

Formule.	Noms.	Grs.	Litres.	Mols.	Mols carb. décal.	Mols carb. craq.
CH^4	Méthane..					
C^2H^6	Ethane...	73,20	54,600	2,436	0,982	
C^3H^8	Propane..					
C^4H^{10}	Butane ..	29,84	11,518	0,514	0,144	
C^2H^2	Acétylène.	4,42	3,820	0,170	0,048	
C^2H^4	Ethylène .	8,96	7,280	0,325	0,091	
C^3H^6	Propylène	28,20	13,104	0,584	0,164	
C^4H^8	Butylène.	20,16	8,984	0,401	0,112	
H^2	Hydrogène	9,20	103,194	4,605	1,288	
C	Carbone..	18,00	//	1,500	0,420	
Somme.....		191,98	//	//	//	

Le liquide :

fractions.		I. I.	Br/100 gr. mat.	P. 100 non sat. calculés.	P. 100 non sat. Tausz.	observations.
35–55°	C^5	106,40	67,00	29,34	//	
55–75°	C^6	130,20	82,00	43,10	//	
75–95°	C^6	105,40	66,40	34,07	32,50	Cyclohexène : 30,95 p. 100. Cyclohexadiène 1,57 p. 100.
95–115°	C^7	70,99	44,70	27,43	20,00	
115–145°	C^8	159,00	100,50	65,00	38,00	
145–175°	C^9	73,53	46,30	34,18	//	

IV. Expérience à 650° et à pression atmosphérique :

$$P = 758 \quad T^\circ = 21,6.$$

Quantité de décaline employée	898,0 grammes
Quantité du liquide récupéré	563,0 —
Quantité de gaz-air récupéré.....	289,6 litres
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°.....	261,1 —
Quantité de noir de fumée récupéré...	21,0 grammes

Composition du gaz :

	P. 100.	LITRES.
Hydrocarbures saturés	38,2	99,700
Hydrocarbures éthyléniques	9,5	24,790
Hydrocarbures acétyléniques	2,4	6,280
Hydrogène	45,8	119,540
Ethylène	4,1	10,701

Composition des hydrocarbures condensés à — 80° :

	P. 100.
Ethyléniques supérieurs	38,4
Saturés supérieurs	61,6

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^te 20/4°.
1re goutte à 35°.				
35–55°	C^5	5,32	1,3702	0,691
55–75°	C^6	1,80	//	//
75–95°	C^6	93,00	1,4851	0,831
95–115°	C^7	63,05	1,4914	0,845
115–145°	C^8	55,80	1,4915	0,850
145–175°	C^9	1,75	1,4992	//
175–185°	C^{10} iso	10,10	1,4902	0,863
185–195°	$C^{10}H^{18}$	173,40	1,4811	0,887
195–206°	$C^{10}H^{12} + C^{10}H^{18}$	5,10	1,5391	0,937
206–225°	$C^{10}H^8$	78,72	//	//
Sous 12 mm, de vide.				
120–200°	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	23,47	//	//
200–300°	Condensés	40,43	//	//
Résidu				
Pertes		11,06	//	//

Les Analyses.

Le gaz :

Formule.	Noms.	Grs.	Litres.	Mols.	Mols carb. Mol. décal. craq.
CH^4	Méthane..				
C^2H^6	Ethane...	133,50	99,70	4,450	0,849
C^3H^8	Propane..				
C^4H^{10}	Butane ..	28,95	11,180	0,499	0,095
C^2H^2	Acétylène.	7,28	6,280	0,280	0,053
C^2H^4	Ethylène.	13,37	10,700	0,477	0,091
C^3H^6	Propylène	52,17	24,790	1,107	0,211
C^4H^8	Butylène.	18,05	7,480	0,334	0,064
H^2	Hydrogène	10,78	119,540	5,334	1,018
C	Carbone..	21,00	//	1,750	0,334
	Somme.....	285,10	//	//	//

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^5	4,11	0,057	0,011	"	"	"	"	"	"	1,21	0,017	0,003	"	"	"	
C^6	3,83	0,045	0,009	73,75	0,945	0,180	"	"	"	0,75	0,009	0,002	16,30	0,199	0,039	Cyclohexène.
C^7	"	"	"	53,59	0,587	0,112	"	"	"	"	"	"	9,46	0,096	0,018	
C^8	"	"	"	37,67	0,355	0,068	"	"	"	"	"	"	18,13	0,162	0,031	
C^9	"	"	"	1,32	0,011	0,002	"	"	"	"	"	"	0,49	0,004	0,001	
C^{10}	"	"	"	10,10	iso 0,075	0,014	174,05	1,231	0,240	"	"	"	4,45	0,034	0,006	
$C^{10}H^8$	"	"	"	78,72	0,615	0,117	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$C^{10}H^7-CH^3$	"	"	"	23,47	0,165	0,031	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$(C^{10}H^7)^2$	"	"	"	40,43	0,159	0,030	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

Le liquide :

FRACTIONS.		I. I.	Br/100 gr. mat.	P. 100 non sat. calculés.	P. 100 non sat. Tausz.	OBSERVATIONS.
35–55°	C^5	82,58	52,00	22,77	//	
55–75°	C^6	125,50	79,00	41,52	//	
75–95°	C^6	57,65	36,30	18,63	18,0	Cyclohexène.
95–115°	C^7	64,80	40,80	25,00	15,0	
115–145°	C^8	119,10	75,00	48,80	32,5	
145–175°	C^9	49,23	33,00	24,36	//	

V. Expérience à 580° et 30 kg./cm² de pression d'hydrogène

P = 758. T° : 20°

Quantité de décaline employée.....	900,0 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	673,3 —
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°....	183,0 litres
Quantité de noir de fumée récupéré..	53,0 grammes

Composition du gaz :

	P. 100.
Hydrocarbures saturés.....	31,0
Hydrocarbures éthyléniques.....	3,2
Hydrocarbures acétyléniques.....	0,2
Ethylène.....	1,2
Hydrogène.....	64,4

Composition des hydrocarbures condensés à — 80° :

	P. 100.
Ethyléniques sup.....	15,5
Saturés sup.....	84,5

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^{te} 20./4°
1re goutte à 28°.				
28–55°.....	C^5	8,29	1,3698	0,642
55–75°.....	C^6	quelques gouttes	//	//
75–95°.....	C^6	60,06	1,4992	0,845
95–115°....	C^7	66,66	1,4996	0,837
115–145°....	C^8	38,37	1,5001	0,868
145–175°....	C^9	8,21	1,4982	0,873
175–185°....	C^{10} iso	4,45	1,4996	0,863
185–195°....	$C^{10}H^{18}$	327,00	1,4812	0,882
195–206°....	$C^{10}H^{12} = C^{10}H^{18}$	11,80	1,5400	0,942
206–225°....	$C^{10}H^8$	81,29	//	//
Sous 12 mm. de vide :				
130–200°....	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	22,62	//	//
200–300°.... Résidu.....	Condensés	22,74	//	//
Pertes.....		21,81	//	//

Les Analyses.

Le gaz:

Formule.	Noms.	Gr.	Litres.	Mols.	Mols carb. Mol.	décal.	craq.
CH^4	Méthane..						
C^2H^6	Ethane...	74,73	56,730	2,532		0,616	
C^3H^8	Propane..						
C^4H^{10}	Butane...	3,46	1,344	0,060		0,015	
C^2H^2	Acétylène.	0,42	0,360	0,016		0,004	
C^2H^4	Ethylène..	2,74	2,196	0,098		0,024	
C^3H^6	Propylène.	10,96	5,856	0,261		0,064	
C^4H^8	Butylène..	0,64	0,246	0,011		0,015	
H^2	Hydrogène	10,52	117,852	5,249		1,277	
C	Carbone..	53,00	//	4,417		1,075	
	Somme.....	156,47	//	//		//	

Le liquide :

FRACTIONS.		I. I.	Br/100 gr. mat.	P. 100 non sat. calculés.	P. 100 non sat. Tausz.	OBSERVATIONS.
28–55°	C^5	80,99	51,00	22,31	//	
55–75°	C^6	//	//	//	//	
75–95°	C^6	23,98	15,10	7,75	5,60	Cyclohexène : 4,45 p. 100. Cyclohexadiène : 1,15 p. 100.
95–115°	C^7	25,73	16,20	9,93	7,00	
115–145°	C^8	17,09	10,76	7,00	8,5	
145–175°	C^9	32,09	20,21	14,93	//	

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^5	6,44	0,089	0,022	"	"	"	"	"	"	1,85	0,026	0,006	"	"	"	
C^6	"	"	"	56,70	0,726	0,181	"	"	"	"	"	"	0,69 2,67	0,009 0,032	0,002 0,008	Cyclohexadiène. Cyclohexène.
C^7	"	"	"	61,99	0,678	0,165	"	"	"	"	"	"	4,67	0,048	0,011	
C^8	"	"	"	35,69	0,329	0,082	"	"	"	"	"	"	2,68	0,024	0,006	
C^9	"	"	"	7,01	0,058	0,014	"	"	"	"	"	"	1,20	0,010	0,002	
C^{10}	"	"	"	4,45	iso 0,033	0,002	332 60	2,404	0,585	"	"	"	6,25	0,047	0,011	
$C^{10}H^8$	"	"	"	81,29	0,635	0,154	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$C^{10}H^7-CH^3$	"	"	"	22,61	0,159	0,039	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$(C^{10}H^7)^2$	"	"	"	22,74	0,089	0,022	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

VI. Expérience à 600° et 30 kg.c/m² de pression d'hydrogène :

$P = 761$. $t° = 20°$.

Quantité de décaline employée.....	900,0 grammes
Quantité du liquide récupéré.....	592,5 —
Quantité de gaz à 760 mm. et 0°....	212,0 litres
Quantité de noir de fumée récupéré..	82,0 grammes

Composition du gaz :

	P. 100.
Hydrocarbures saturés.....	28,1
Hydrocarbures éthyléniques.....	,2,4
Hydrocarbures acétyléniques.....	0,4
Ethylène.....	1,0
Hydrogène.....	68,1

Composition des hydrocarbures condensés à — 80° :

	P. 100.
Ethyléniques sup.....	11,3
Saturés sup.....	88,7

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D^ie 20°/4°.
1re goutte à 23°.				
23–55°.....	C^5	5,30	1,3687	0,632
55–75°.....	C^6	0,60	//	//
75–95°.....	C^8	73,78	1,5001	0,865
95–115°....	C^7	67,27	1,5009	0,863
115–145°....	C^8	20,04	1,5062	0,871
145–175°....	C^9	6,87	1,5053	0,873
175–185°....	C^{10} iso	10,77	1,4998	0,865
185–195°....	$C^{10}H^{18}$	243,04	1,4824	0,888
195–206°...	$C^{10}H^{12} + C^{10}H^{18}$	11,55	1,5202	0,927
206–225°....	$C^{10}H^8$	92,80	//	//
Sous 12 mm. de vide :				
120–200°....	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	17,15	//	//
200–300°....	Condensés	22,80	//	//
Résidu.....				
Pertes.....		21,13	//	//

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^6	4,43	0,061	0,014	"	"	"	"	"	"	0,87	0,012	0,003	"	"	"	
C^6	0,61	0,007	0,002	70,14	0,899	0,205	"	"	"	0,03	0,004	–	3,00	0,036	0,008	Cyclohexène.
C^7	"	"	"	63,84	0,699	0,160	"	"	"	"	"	"	3,43	0,035	0,008	
C^8	"	"	"	18,20	0,172	0,039	"	"	"	"	"	"	1,84	0,016	0,004	
C^9	"	"	"	5,91	0,049	0,011	"	"	"	"	"	"	0,96	0,008	0,002	
C^{10}	"	"	"	10,77	iso 0,080	0,018	248 00	1,801	0,418	"	"	"	5,79	0,044	0,010	
$C^{10}H^8$	"	"	"	92,80	0,725	0,166	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$C^{10}H^7-CH^3$	"	"	"	17,15	0,121	0,028	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$(C^{10}H^7)^2$	"	"	"	22,80	0,099	0,020	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

Les Analyses.

Le gaz :

Formule.	Noms.	Gr.	Litres.	Mols.	Mols carb. Mol. décal. craq.
CH^4	Méthane. .				
C^2H^6	Ethane. . .	77,94	59,572	2,658	0,608
C^3H^8	Propane. .				
C^4H^{10}	Butane. . .	3,98	1,546	0,069	0,015
C^2H^2	Acétylène .	0,99	0,848	0,038	0,009
C^2H^4	Ethylène. .	2,66	2,120	0,095	0,022
C^3H^6	Propylène.	9,76	5,088	0,227	0,052
C^4H^8	Butylène. .	0,51	0,212	0,009	0,002
H^2	Hydrogène	12,88	144,372	6,443	1,473
C	Carbone. .	82,00	//	6,833	1,562
	Somme.	190,72	//	//	//

Le liquide :

Fractions.		I. I.	Br/100 gr. mat.	P. 100. non sat. calculés.	P. 100 non sat. Tausz.	Observations.
23–55°	C^5	68,45	43,10	16,07	//	
55–75°	C^6	14,13	8,90	4,68	//	
75–95°	C^6	10,64	6,70	3,44	4,10	
95–115°	C^7	18,10	11,40	6,99	5,10	
115–145°	C^8	22,40	14,10	9,17	9,50	
145–175°	C^9	30,17	19,00	14,04	//	

VII. Expériences à 625° et 30 kg./cm² de pression d'hydrogène.

P = 767. T° = 21°.

Quantité de décaline employée	896,0 grammes
Quantité du liquide récupéré	470,0 —
Quantité de gaz à 760 mm, et 0°. . .	363 litres
Quantité de noir de fumée récupéré.	153,0 grammes

Composition du gaz :

	P. 100.
Hydrocarbures saturés.	18,10
Hydrocarbures éthyléniques.	1,90
Hydrocarbures acétyléniques	1,43
Éthylène	0,30
Hydrogène.	78,27

Composition des hydrocarbures condensés à —80° :

Éthyléniques supérieurs.....	8,4
Saturés supérieurs.....	91,6

Distillation fractionnée du liquide récupéré :

FRACTIONS.		GRAMMES.	DÉTERMINATIONS PHYSIQUES. I. R. 20°/D.	D$^{t°}$ 20°/4°.
1re goutte à 26°.				
26–55°....	C^5	4,21	1,3653	0,628
55–75°....	C^6	2,71	1,3795	0,684
75–95°....	C^6	58,84	1,5010	0,871
95–115°...	C^7	48,18	1,5013	0,865
115–145°...	C^8	12,95	1,5008	0,873
145–175°...	C^9	2,01	1,4985	0,883
175–185°...	C^{10} iso	9,44	1,4983	0,875
185–195°...	$C^{10}H^{18}$	123,60	1,4814	0,881
195–206°...	$C^{10}H^{12} + C^{10}H^{18}$	14,79	1,5232	0,935
206–225°...	$C^{10}H^{18}$	136,26		
Sous 12 mm. de vide :				
120–200°...	Hom. sup. de $C^{10}H^8$	8,67		
200–300°...	Condensés	25,56		
Résidu.....	Condensés			
Pertes		22,88		

Les Analyses.

Le gaz :

Formule.	Noms.	Grammes	Litres.	Mols.	Mols carb. / Mol. décal. craq.
CH^4...	Méthane..	85,85	65,703	2,932	0,580
C^2H^6...	Éthane...				
C^3H^8...	Propane..				
C^4H^{10}..	Butane...	4,56	1,770	0,079	0,016
C^2H^2...	Acétylène.	6,01	5,191	0,232	0,046
C^2H^4...	Éthylène .	1,37	1,089	0,049	0,010
C^3H^6...	Propylène	12,94	6,898	0,308	0,061
C^4H^8...	Butylène .	0,42	0,157	0,007	0,001
H^2....	Hydrogène	25,54	284,120	12,678	2,507
C.....	Carbone..	153,00	//	12,750	2,521
	Somme.....	289,69			

FRACTIONS.	SATURÉS ALIPHATIQUES.			AROMATIQUES.			HYDRO-AROMATIQUES.			NON SATURÉS ALIPHATIQUES.			NON SATURÉS CYCLIQUES.			OBSERVATIONS.
	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	Grammes.	Mols.	Mols carb. Mol. décaline craquée.	
C^5.....	3,56	0,040	0,009	"	"	"	"	"	"	0,65	0,009	0,002	"	"	"	
C^6.....	2,63	0,030	0,006	57,66	0,739	0,146	"	"	"	0,08	0,001	"	1,18	0,014	0,003	Cyclohexène.
C^7.....	"	"	"	46,78	0,512	0,101	"	"	"	"	"	"	1,40	0,014	0,003	
C^8.....	"	"	"	11,46	0,108	0,021	"	"	"	"	"	"	1,49	0,013	0,003	
C^9.....	"	"	"	1,67	0,014	0,003	"	"	"	"	"	"	0,34	0,003	0,001	
C^{10}.....	"	"	"	9,44	iso 0,070	0,014	131,56	11,952	0,188	"	"	"	6,83	0,052	0,010	
$C^{10}H^8$.....	"	"	"	136,26	1,064	0,210	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$C^{10}H^7-CH^3$...	"	"	"	8,67	0,061	0,012	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
$(C^{10}H^7)^2$	"	"	"	25,56	0,100	0,020	"	"	"	"	"	"	"	"	"	

Le liquide :

FRACTIONS.		I. I.	Br./100 gr. mat.	P. 100 non sat. calculés.	P. 100 non sat. Tausz.	OBSERVATIONS.
26–55°..	C^5	56,06	35,30	15,46	//	
55–75°..	C^6	9,53	6,00	3,15	//	
75–95°..	C^6	8,42	5,30	2,75	2,00	
95–115°.	C^7	8,10	5,10	3,13	2,90	
115–145°.	C^8	28,11	17,70	11,53	11,00	
145–175°.	C^7	36,68	23,10	17,07	//	

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS.

L'interprétation des résultats obtenus est plus difficile dans le cas de la décaline que pour la tétraline : il y a beaucoup plus de substances qui se forment, certaines en quantités relativement petites, ce qui n'est pas fait pour simplifier l'analyse et la rendre plus exacte.

Les résultats donnés sont encore incomplets parce que nous n'avons dosé que la somme de méthane, éthane et propane, ce qui est assez gênant. Des raisons purement accidentelles nous ont empêché d'en faire l'analyse.

Nous avons d'abord essayé de nous rendre compte de l'exactitude de nos résultats. Dans ce but nous admettons que les molécules de C^5 à C^{11} sont obtenues par craquage d'une molécule de décaline. Les produits de condensation, plus lourds que C^{11}, ont été arbitrairement introduits dans le calcul comme résultant de la condensation de deux molécules de décaline.

La somme, par mol de décaline craquée, est naturellement inférieure à un. La différence avec un a été multipliée par 10 pour avoir le nombre d'atomes de carbone correspondant à la décaline disloquée en petits fragments. Nous avons fait alors la somme des atomes de carbone contenus dans les gaz et le coke. Cette somme devrait être supérieure à la quantité d'atomes de carbone correspondant à la décaline disloquée, parce qu'on doit encore ajouter les atomes de carbone contenus dans les restes provenant de la formation de carbures de C^5 à C^9.

Voici le résultat obtenu :

A pression ordinaire :

580°.		600°.	
C^5	0,046	C^5	0,050
C^6	0,171	C^6	0,134
C^7	0,245	C^7	0,216
C^8	0,047	C^8	0,058
C^9	0,014	C^9	0,018
C^{10}	0,171	C^{10}	0,141
C^{11}	0,023	C^{11}	0,030
Cx	0,034	Cx	0,044
Somme	0,751	Somme	0,691
1,000-0,751=0,249		1,000-0,691=0,309	
0,249 × 10 = 2,490 atomes de C		0,309 × 10 = 3,090 atomes de C	
CH^4	0,154	CH^4	0,370
C^4H^{10}	0,164	C^4H^{10}	0,368
C^2H^4	0,052	C^2H^2	0,090
C^3H^3	0,090	C^2H^4	0,106
C^3H^6	0,472	C^3H^6	0,237
C	0,543	C^4H^8	0,592
Somme	1,475 atomes de C	C	0,578
		Somme	2,271 atomes de C

625°.		650°.	
C^5	0,024	C^5	0,024
C^6	0,214	C^6	0,220
C^7	0,222	C^7	0,130
C^8	0,076	C^8	0,099
C^9	0,008	C^9	0,003
C^{10}	0,099	C^{10}	0,137
C^{11}	0,024	C^{11}	0,031
Cx	0,048	Cx	0,060
Somme	0,703	Somme	0,724
1,000-0,703 = 0,297		1,000-0,724=0,276	
0,297 × 10 = 2,970 atomes de C		0,276 × 10 = 2,760 atomes de C	
CH^4	0,682	CH^4	0,849
C^4H^{10}	0,576	C^4H^{10}	0,380
C^2H^2	0,096	C^2H^2	0,106
C^2H^4	0,182	C^2H^4	0,182
C^3H^4	0,492	C^3H^4	0,633
C^4H^8	0,448	C^4H^8	0,256
C	0,420	C	0,334
Somme 2,896 atomes de C		Somme 2,840 atomes de C	

A pression de 30 kg./cm² d'hydrogène :

580°.		600°.	
C^5	0,028	C^5	0,017
C^6	0,191	C^6	0,215
C^7	0,176	C^7	0,168
C^8	0,088	C^8	0,043
C^9	0,016	C^9	0,013
C^{10}	0,173	C^{10}	0,194
C^{11}	0,039	C^{11}	0,028
Cx	0,044	Cx	0,040
Somme	0,755	Somme	0,718

1,000-0,755 = 0,245

0,245 × 10 = 2,450 atomes de C

1,000-0,718 = 0,282

0,282 × 10 = 2,820 atomes de C.

CH^4	0,616	CH^4	0,608
C^2H^2	0,008	C^2H^2	0,018
C^2H^4	0,048	C^2H^4	0,044
C^3H^6	0,192	C^3H^6	0,156
C^4H^8	0,012	C^4H^8	0,008
C^4H^{10}	0,060	C^4H^{10}	0,060
C	1,075	C	1,473
Sommes	2,011 atomes de C		2,367 atomes de C.

625°.			
C^5	0,011		
C^6	0,155	CH^4	0,580
C^7	0,104	C^2H^2	0,092
C^8	0,024	C^2H^4	0,020
C^9	0,004	C^3H^6	0,183
C^{10}	0,234	C^4H^8	0,004
C^{11}	0,012	C^4H^{10}	0,064
Cx	0,040	C	2,521
Somme	0,584	Somme	3,464 atomes de C

1,000-0,584 = 0,416

0,416 × 10 = 4,160 atomes de C

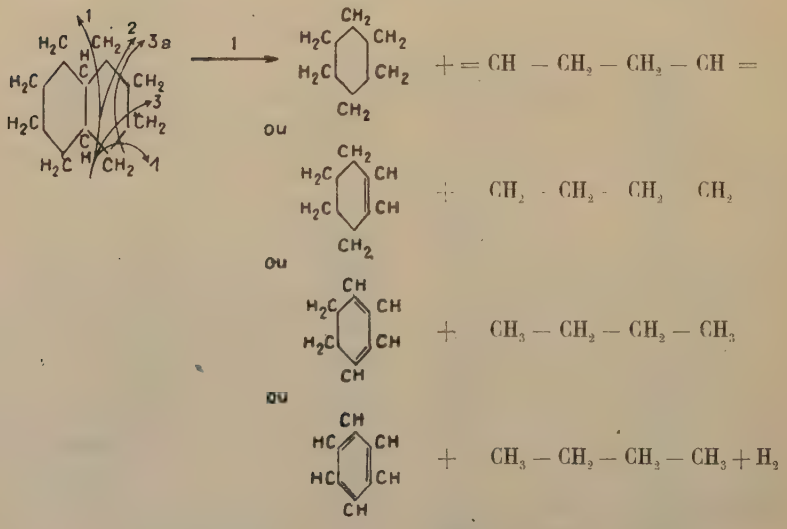
Nous voyons que dans presque tous les cas la somme est inférieure et même de beaucoup à ce qu'elle devrait être.

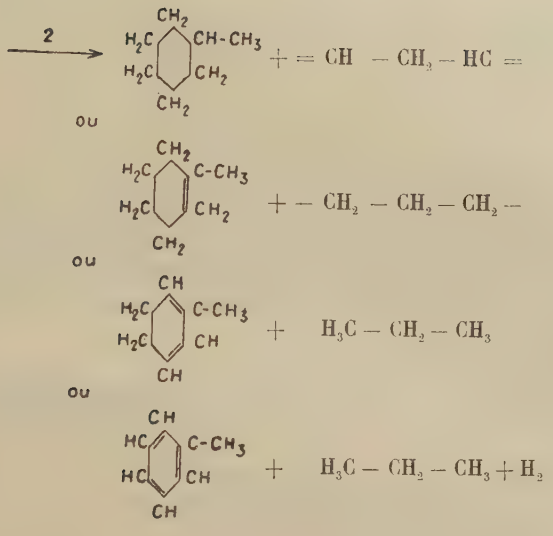
Ceci nous montre que nos analyses n'ont de loin pas pu saisir la totalité ou que nous avons subi des pertes considérables au cours des opérations. Nous n'avons toutefois pas subi des pertes analogues en travaillant avec la tétraline.

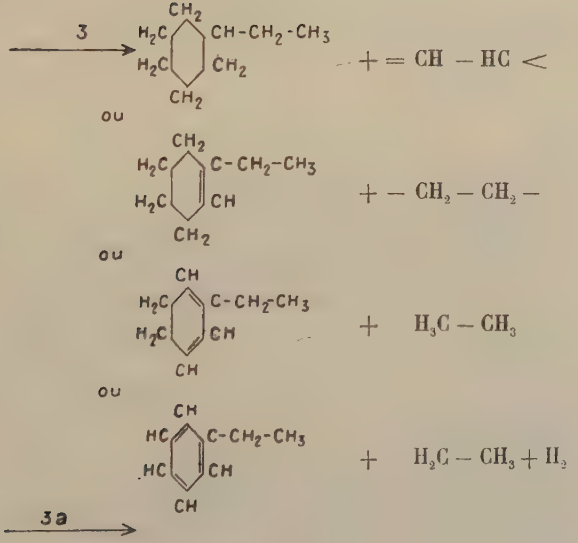
Nous avons cependant observé dans le cas de la décaline que l'appareil donnait des fuites par échappement de gaz et de vapeurs, alors qu'il était parfaitement étanche à l'hydrogène avant et après l'opération.

Il est certain que les considérations que nous attacherons à ces résultats seront entachés d'une assez forte erreur.

L'examen des hydrocarbures obtenus par craquage de la décaline nous montre la prépondérance des hydrocarbures aromatiques, hydroaromatiques et non saturés cycliques, comme par exemple le cyclohexadiène et le cyclohexène. Pour la formation de ces carbures nous pouvons provisoirement admettre le même schéma que pour la tétraline.




2
CH2
H2C
CH-CH3
H2C
CH2
CH2
+ = CH — CH2 — HC =
ou
CH2
H2C
C-CH3
H2C
CH2
CH2
+ — CH2 — CH2 — CH2 —
ou
CH
H2C
C-CH3
H2C
CH
CH
+ H3C — CH2 — CH3
ou
CH
HC
C-CH3
HC
CH
CH
+ H3C — CH2 — CH3 + H2


3
CH2
H2C
CH-CH2-CH3
H2C
CH2
CH2
+ = CH — HC <
ou
CH2
H2C
C-CH2-CH3
H2C
CH
CH2
+ — CH2 — CH2 —
ou
CH
H2C
C-CH2-CH3
H2C
CH
CH
+ H3C — CH3
ou
CH
HC
C-CH2-CH3
HC
CH
CH
+ H2C — CH3 + H2
3a

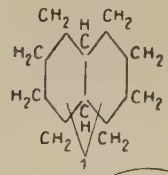
3 *a* :

Les mêmes restes qu'en 3, seulement la rupture est plus symétrique : il y a formation de l'o.xylène et de ses dérivés hydrogénés.

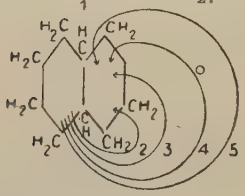
$$\xrightarrow{4} \quad C^9H^{12} + CH^4 + H^2$$

Il y a encore une très faible quantité de C^{10} isomères, formés par ouverture du noyau.

Mais à côté de ces hydrocarbures nous trouvons encore des carbures saturés et non-saturés aliphatiques, évidemment en quantités très faibles, formés vraisemblablement par ruptures dans les deux noyaux :



1. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$
$- CH.$

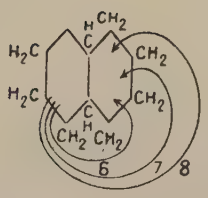


2. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2$
$- CH - CH_2 -$

3. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 -$
$- CH - CH_2 - CH_2 -$

4. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 -$
$- CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$

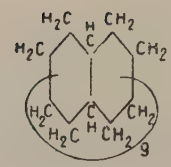
5. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH$
$- CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$



6. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - C - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$
$- H_2C - CH - CH_2 -$

7. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 -$
$- H_2C - CH - CH_2 - CH_2 -$

8. $- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 -$
$- H_2C - CH - CH_2 - CH_2 -$



9. $- CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 -$
$- CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 -$

Ces molécules ouvertes se dégradent en majeure partie en petites molécules gazeuses, jusqu'à C^4. Il n'y a que très peu de carbures acycliques liquides en C^5 et C^6, les carbures acycliques en C^7 sont déjà négligeables.

Avec la température la quantité des hydrocarbures non saturés et saturés aliphatiques liquides diminue fortement.

A la pression de 30 kg./cm² d'hydrogène ces hydrocarbures ne se forment presque plus.

C'est donc la rupture d'un seul noyau qui est prédominante, avec formation de carbures hydroaromatiques.

Ceux-ci peuvent à leur tour être déshydrogénés partiellement ou totalement.

Que deviennent les restes ? Admettons que ces restes subissent une décomposition analogue à celle des restes issus du craquage de la tétraline. Nous pouvons alors faire les mêmes calculs (voir page 60) :

Expériences à pression atmosphérique :

A 580°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
C^6	0,078	»	»	»
	0,011	»	»	»
	0,022	»	»	»
	0,032	»	»	»
	0,149	0,075	0,224	0,149
C^7	0,149	»	»	»
	0,014	»	»	»
	0,059	»	»	»
	0,222	0,222	0,444	»
C^8	0,022	»	»	»
	0,003	»	»	»
	0,021	»	»	»
	0,046	0,023	0,069	»
C^9	0,009	»	»	»
	0,005	»	»	»
	0,014			
Calculé		0,327	0,744	0,149
Trouvé		0,154	0,543	0,026

A 600°.		CH^4.	C.	C^2H^4
C^6	0,078	»	»	»
	0,007	»	»	»
	0,025	»	»	»
	0,016	»	»	»
	0,126	0,063	0,189	0,126
C^7	0,143	»	»	»
	0,009	»	»	»
	0,048	»	»	»
	0,200	0,200	0,400	»
C^8	0,031	»	»	»
	0,002	»	»	»
	0,023	»	»	»
	0,056	0,028	0,084	»
C^9	0,012	»	»	»
	0,006	»	»	»
	0,018	0,009	0,009	»
Calculé		0,300	0,682	0,126
Trouvé		0,370	0,578	0,053

A 625°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
C^6	0,127	»	»	»
	0,006	»	»	»
	0,063	»	»	»
	0,003	»	»	»
	0,199	0,100	0,299	0,199
C^7	0,174	»	»	»
	0,006	»	»	»
	0,042	»	»	»
	0,222	0,222	0,444	»
C^8	0,048	»	»	»
	0,028	»	»	»
	0,076	0,038	0,114	»
C^9	0,005	»	»	»
	0,003	»	»	»
	0,008	0,004	0,004	»
Calculé		0,364	0,861	0,199
Trouvé		0,682	0,420	0,091

A 650°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
C^6	0,180	»	»	»
	0,039	»	»	»
	0,219	0,110	0,329	0,219
C^7	0,112	»	»	»
	0,018	»	»	»
	0,130	0,130	0,260	»
C^8	0,068	»	»	»
	0,031	»	»	»
	0,099	0,050	0,149	»
C^9	0,002	»	»	»
	0,001	»	»	»
	0,003	0,002	0,002	»
Calculé		0,292	0,740	0,219
Trouvé		0,849	0,334	0,091

Expériences sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène :

A 580°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
C^6	0,181	»	»	»
	0,010	»	»	»
	0,191	0,096	0,287	0,191
C^7	0,165	»	»	»
	0,011	»	»	»
	0,176	0,176	0,352	»
C^8	0,082	»	»	»
	0,006	»	»	»
	0,088	0,044	0,132	»
C^9	0,014	»	»	»
	0,002	»	»	»
	0,016	0,008	0,008	»
Calculé		0,324	0,779	0,191
Trouvé		0,616	1,075	0,024

A 600°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
C^6	0,205	»	»	»
	0,008	»	»	»
	0,213	0,107	0,320	0,213
C^7	0,160	»	»	»
	0,008	»	»	»
	0,168	0,168	0,336	»
C^8	0,039	»	»	»
	0,004	»	»	»
	0,043	0,022	0,065	»
C^9	0,011	»	»	»
	0,002	»	»	»
	0,013	0,007	0,007	»
Calculé		0,304	0,728	0,813
Trouvé		0,608	1,562	0,022

A 625°.		CH^4.	C.	C^2H^4.
C^6	0,146	»	»	»
	0,003	»	»	»
	0,149	0,075	0,224	0,149
C^7	0,101	»	»	»
	0,003	»	»	»
	0,104	0,104	0,208	»
C^8	0,021	»	»	»
	0,003	»	»	»
	0,024	0,012	0,036	»
C^9	0,004	0,004	0,004	»
Calculé		0,193	0,470	0,149
Trouvé		0,580	2,521	0,010

Il résulte de la lecture de ces calculs que les quantités de carbone trouvées à pression ordinaire sont toujours trop faibles. Le méthane est également trop faible à 580°, pour devenir rapidement beaucoup plus fort que ne l'indique le calcul.

Sous pression d'hydrogène, chose curieuse, nous observons toujours la présence de trop de CH^4 et de trop de carbone, même à 580°. Ceci est d'autant plus remarquable si l'on se souvient que la tétraline ne donne plus de carbone du tout sous pression d'hydrogène.

Il en découle la conclusion que le mécanisme de la décomposition de la décaline est autre que celui de la tétraline. Si, à 580° et à pression ordinaire, nous avons trop peu de carbone et trop peu de méthane, il faut nécessairement admettre que les radicaux provenant du craquage de la décaline se sont polymérisés en partie, pour donner vraisemblablement des aromatiques. Mais s'ils se sont polymérisés, ils n'ont pu être les mêmes que ceux formés par décomposition de la tétraline.

Ils sont plus hydrogénés. La décaline, contenant plus d'hydrogène que la tétraline donne également, à pression ordinaire, un dépôt de carbone trop faible à toutes les températures, ce qui confirme notre opinion que les radicaux sont plus hydrogénés.

Au lieu d'un dépôt de carbone nous avons alors une quantité prépondérante de gaz aux températures plus élevées.

Si l'on fait la somme $C+CH^4$, calculée et trouvée aux différentes températures, on remarque que la somme trouvée est seulement trop faible à 580°, mais à partir de 600° elle correspond assez bien avec la somme calculée. (Voir graphique XX et XXI.)

Les radicaux n'ont donc une tendance à se condenser qu'à 580°, mais plus à partir de 600°.

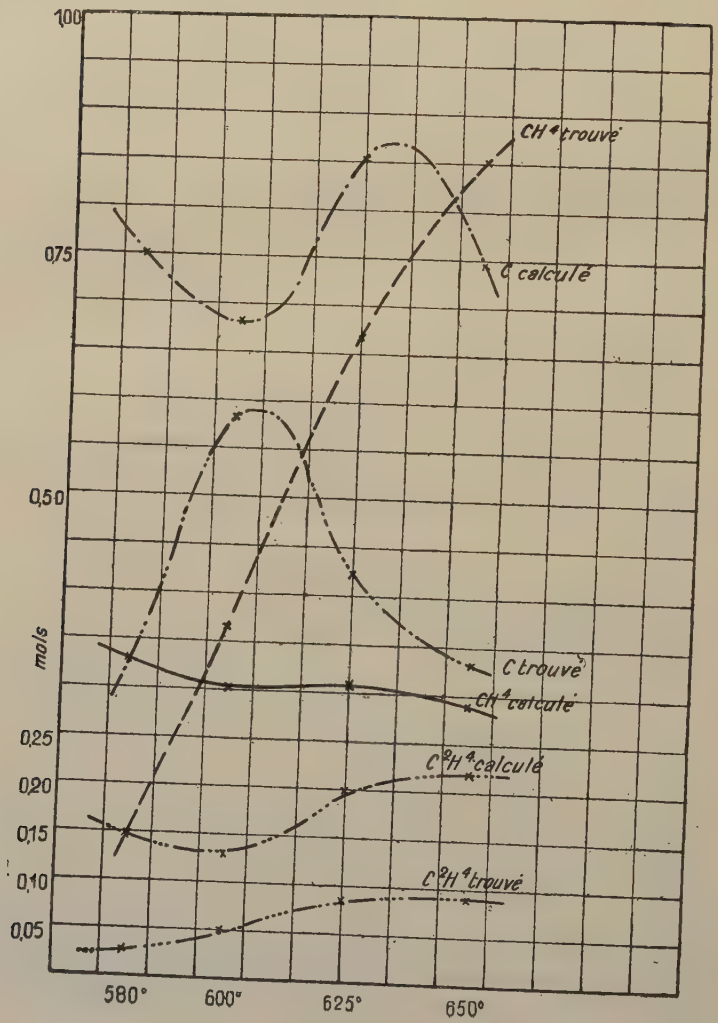
Si, par contre, les quantités de carbone et de méthane trouvées sous pression d'hydrogène sont trop grandes, ceci est dû à la dislocation totale de la décaline sous pression d'hydrogène en C, CH^4, H^2. Nous avons déjà relaté qu'à 650° la quantité de carbone déposée, sous pression d'hydrogène, est telle qu'elle faisait chaque fois éclater les tubes.

Quelle est donc la cause de cette propriété inattendue de la décaline de se disloquer si complètement sous pression d'hydrogène ? Nous ne pouvons évidemment émettre que des suppositions.

Pour nous en faire une idée, étudions comparativement la déshydrogénation de la décaline et de la tétraline. Pour mieux pouvoir comparer les résultats, nous avons représenté dans le

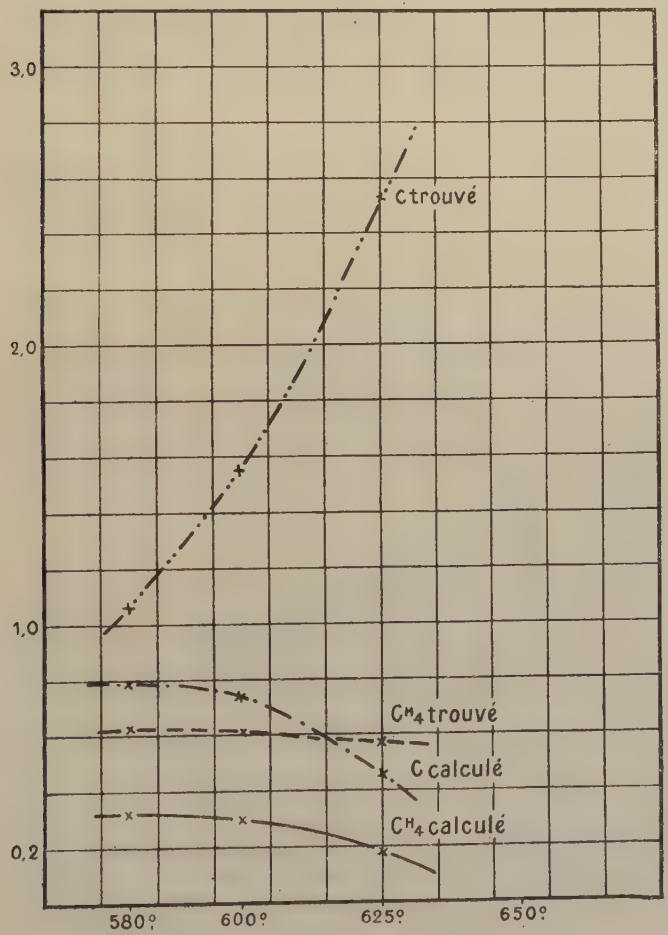
GRAPHIQUE XX.

Les quantités de méthane, éthylène et carbone, en mols, calculés et trouvés, en fonction de la température.



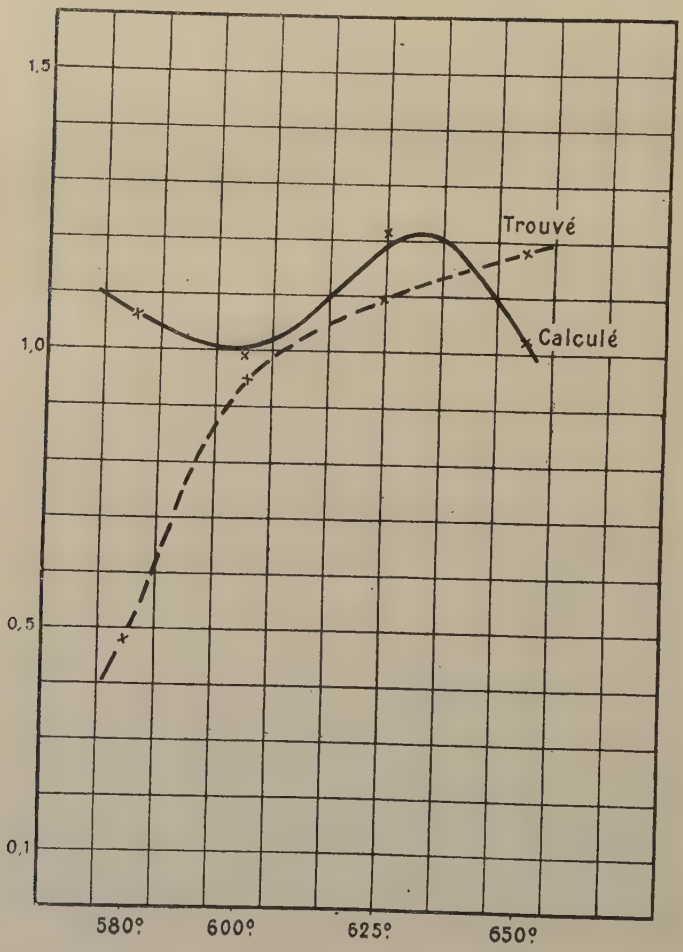
GRAPHIQUE XXa.

Les quantités de méthane et de carbone, en mols, calculés et trouvés sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène en fonction de la température.



GRAPHIQUE XXI.

La somme de $C + CH^4$, en mols, à pression atmosphérique en fonction de la température.



graphique VII les quantités relatives, c'est-à-dire les quantités de naphtaline, en mols, rapportées à une molécule de tétraline craquée, respectivement à une molécule de décaline craquée.

A pression ordinaire et sous pression d'hydrogène, la tétraline donne une quantité de naphtaline incomparablement plus abondante que la décaline. Mais il y a une différence essentielle entre les quantités de naphtaline données par la tétraline, respectivement la décaline, à pression atmosphérique d'une part et sous pression d'hydrogène d'autre part.

En travaillant sous pression d'hydrogène, qui accélère improportionnellement la vitesse des réactions du craquage au détriment de la déshydrogénation, la tétraline donne une quantité relative de naphtaline plus faible.

Tout au contraire la pression fait croître la vitesse de la réaction de déshydrogénation de la décaline. Elle donne dans ces conditions des quantités de naphtaline qui sont plus du double de celle que l'on recueille à pression ordinaire.

La décaline se comporte donc par rapport à l'hydrogène autrement que la tétraline. On comprend alors que dans la réaction de dislocation elle puisse aussi réagir différemment de la tétraline. Complètement saturée d'hydrogène, la décaline ne doit plus avoir aucune affinité pour l'hydrogène moléculaire. Peut-être que la tendance à la dislocation est tellement prédominante, grâce à cette saturation totale, qu'elle suffit pour provoquer ce résultat, de prime abord déconcertant, qu'un corps saturé d'hydrogène se disloque en C, CH^4, H^2, alors que la substance moins saturée absorbe de l'hydrogène et ne donne aucun dépôt de carbone.

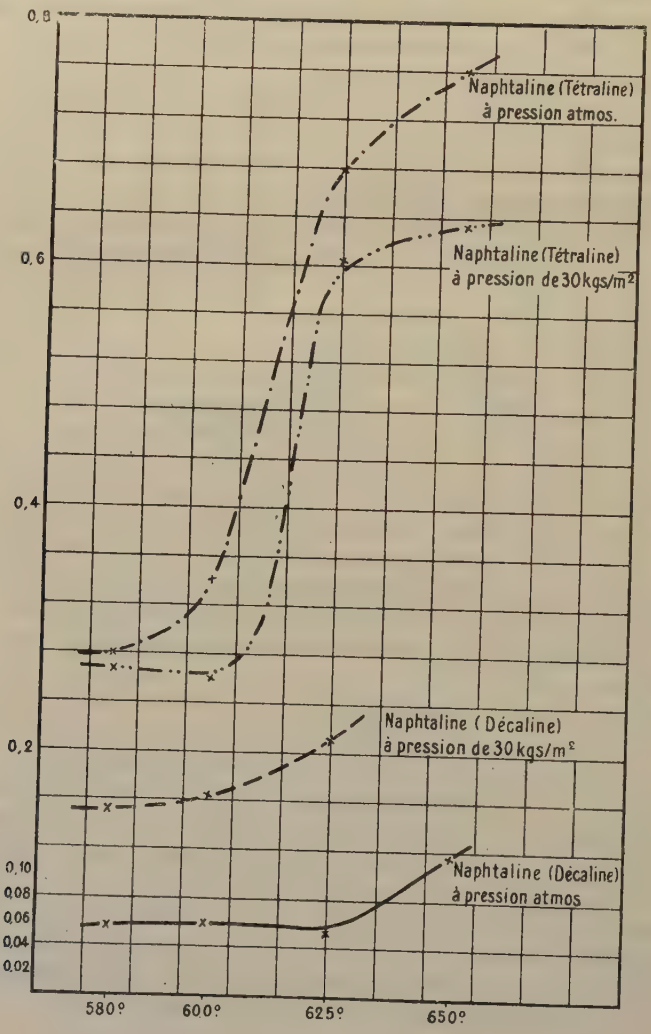
Aussi sous d'autres rapports la décaline ne se laisse pas comparer directement à la tétraline. Celle-ci donne une quantité prépondérante de carbures aromatiques en C^8.

La décaline donne davantage de toluène. Le toluène étant en concentration bien plus grande dans les vapeurs de craquage de la décaline, se dégrade à pression ordinaire à partir de 625°, sous pression d'hydrogène déjà à 580° pour donner du benzène. Si bien qu'aux températures élevées le rapport benzène-toluène s'inverse, et que c'est le benzène qui occupe la première place parmi les produits de craquage. (Voir le graphique XXIII.)

Si dans le cas de la tétraline rien d'analogue ne se laisse observer, la cause réside uniquement dans la concentration plus faible de ces produits dans les vapeurs de craquage.

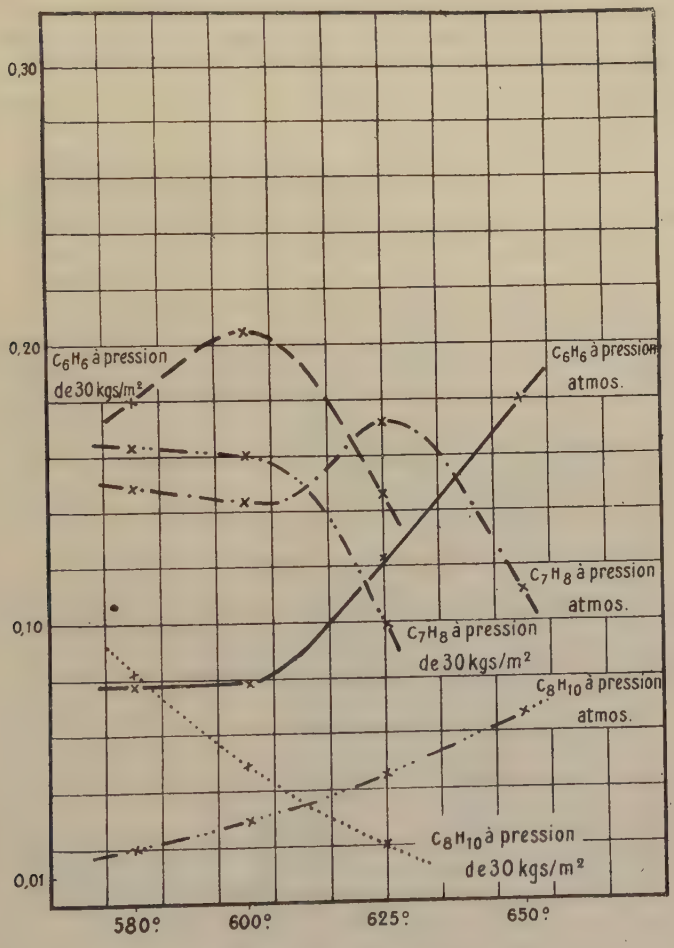
GRAPHIQUE XXII.

Les quantités de naphtaline, en mols, obtenues par craquage de la tétraline, resp. de la décaline, à pression atmosphérique et sous pression d'hydrogène en fonction de la température.



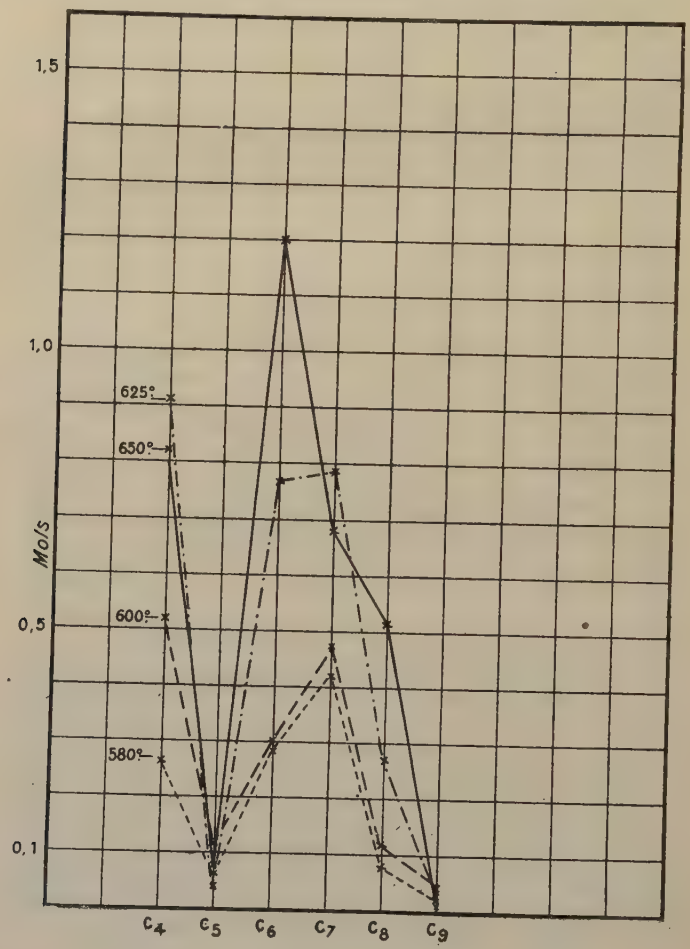
GRAPHIQUE XXIII.

Les quantités de benzène, toluène et o.xylène, en mols, à pression atmosphérique et sous pression d'hydrogène en fonction de la température.



GRAPHIQUE XXIV.

Représentation schématique des quantités, en mols, des hydrocarbures formés par craquage de la décaline en fonction de la température.



A côté des carbures aromatiques en C^6 et C^7, ce sont les molécules gazeuses en C^4: butane, butylène, qui sont encore favorisées. (Voir le graphique XXIV.)

Les carbures en C^9 et C^5 ne s'obtiennent toujours qu'en quantités très faibles. Les C^8 également, mais seulement aux basses températures. Ils augmentent surtout vers 650°.

Nous avons aussi pu observer une déshydrogénation partielle de la décaline : la molécule cède quatre atomes d'hydrogène pour donner la tétraline. Cette déshydrogénation partielle est assez forte aux basses températures, mais devient très faible avec l'élévation de la température, surtout sous pression.

Les réactions de condensation ajoutent un nouveau trait au tableau de craquage de la décaline qui la différencie nettement de la tétraline.

Nous avons déjà parlé de la condensation des restes de craquage. Ils ne se polymérisent pas uniquement en carbures aromatiques, mais se condensent également avec des molécules de décaline pour former des homologues hydrogénés supérieurs de la naphtaline.

Deux ou plusieurs molécules de décaline peuvent aussi entrer en réaction pour donner des dérivés polymérisés, du dinaphtyle par exemple. Celui-ci a été identifié dans les produits de condensation obtenus sous pression d'hydrogène, parce que dans ces conditions ils ont subi une déshydrogénation totale.

Les produits de condensation, liquides huileux à pression atmosphérique, se présentent sous forme de cristaux quand ils sont obtenus sous pression de 30 kg./cm² d'hydrogène.

CONCLUSIONS.

En résumé, le travail que nous venons de décrire nous suggère les conclusions suivantes :

La tétraline sous l'influence de la chaleur se décompose suivant plusieurs réactions :

1° L'isomérisation en carbures aromatiques à chaînes latérales non saturées;

2° Le craquage, caractérisé par la rupture du noyau hydrogéné avec formation d'hydrocarbures aromatiques;

3° La déshydrogénation en naphtaline;

4° La dislocation totale de la molécule de tétraline en méthane et carbone.

En travaillant sous pression d'hydrogène, les réactions sont les mêmes, à cette différence près, que la molécule de tétraline disloquée complètement ne donne que du méthane, grâce à une cinquième réaction :

5° L'hydrogénation des produits de la dislocation.

L'influence particulière de la température et de la pression a pu être précisée de la manière suivante :

1° La température augmente les vitesses de toutes les réactions, mais pas dans la même mesure;

2° Elle provoque la diminution de la longueur et du nombre des chaînes latérales;

3° Elle change le mode de rupture de la molécule hydrocarbonée.

4° La pression intensifie les réactions de craquage en favorisant la transmission de la chaleur;

5° La rupture de la molécule se fait plus symétriquement sous pression.

La décaline a permis l'observation des différentes réactions suivantes :

1° Le craquage de la molécule de décaline, avec rupture dans un ou dans les deux noyaux;

2° La déshydrogénation, totale ou partielle;

3° Les réactions de condensations;

4° La dislocation totale de la molécule de décaline en carbone, méthane et hydrogène.

La pression accélère toutes ces réactions :

Les produits de craquage sont composés presque uniquement par les hydrocarbures aromatiques. La rupture dans un noyau devient de beaucoup la plus fréquente.

Les produits de la dislocation totale, contrairement à ceux obtenus par la dislocation de la tétraline, ne sont pas hydrogénés en méthane. Le dépôt de carbone devient à tel point considérable qu'il provoque à 650° l'éclatement du tube de craquage.

Du point de vue du craquage on peut tirer des conclusions d'ordre général :

1° Les différentes réactions de craquage ne se laissent poursuivre que dans un intervalle de température relativement étroit;

2° L'ensemble de toutes les réactions de craquage en fonction de la température donne des courbes facilement interprétables. Il n'en est pas de même pour les courbes des réactions prises isolément. Celles-ci sont complètement désordonnées;

3° La stabilité d'un produit primaire de craquage dépend dans une haute mesure de sa concentration dans les vapeurs.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

LA MÉCANIQUE CHIMIQUE DANS LE CRACKING.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 11 janvier 1930.

Le Doyen de la Faculté des sciences,

E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 13 janvier 1930.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Ch. PFISTER.

Imprimerie Nationale. — J. 10-1930.